

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta dell'8 gennaio 1911.

P. BLASERNA, Presidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Matematica. — *Sulla definizione di funzione.* Nota del Corrispondente G. PEANO.

I professori Whitehead e Russell dell'Università di Cambridge pubblicarono da pochi giorni il primo volume di un'opera col titolo *Principia mathematica*. È un grande libro, di quasi 700 pagine in 4°, edito col sussidio del governo inglese, e coll'aiuto dell'Università di Cambridge.

Le questioni relative ai principî della matematica, vi sono magistralmente ed esaurientemente trattate. Il libro è quasi tutto scritto in simboli di Logica matematica.

Gli Autori (pag. 2), cominciano coll'espore le ragioni che li forzano all'uso dei simboli. Le idee di logica, che occorre adoperare, sono più astratte di quelle considerate nel linguaggio comune. La struttura grammaticale del linguaggio rende difficile l'analisi delle proposizioni. L'adattamento delle regole del simbolismo ai processi di deduzione aiuta l'intuizione.

Il simbolismo rende le proposizioni limpide e terse, e permette di riconoscere le singole articolazioni. La completa enumerazione delle idee e dei passi di cui consta un ragionamento necessita l'uso dei simboli.

La necessità dei simboli, generalmente riconosciuta per l'aritmetica, l'algebra e il calcolo, è meno ammessa trattandosi di logica, compresa quella logica che occorre in matematica.

Gli Autori usano i simboli di logica matematica esposti nelle prime pagine del « Formulario mathematico », da me pubblicato (edizione 5ª, 1907-1909).

Li espongono però in altro ordine, vi aggiungono numerosi nuovi simboli, appropriati alle ricerche da essi intraprese, e ne costituiscono una vasta teoria.

Nel « *Formulario mathematico* », le teorie di logica sono ridotte al puro necessario per comprendere le loro applicazioni alla Matematica. Le difficoltà vi sono a preferenza evitate, anzichè superate. Quindi i nostri Autori, seguendo altra via, definiscono la *classe*, che nel Formul. è data come idea primitiva.

È forse utile il richiamare, che il linguaggio comune spesso ha più termini sinonimi per rappresentare la stessa idea. Così in matematica elementare, sono sinonimi le parole *addizionare*, *aggiungere*, *sommare*; e alcuni libri scolastici si illudono di definire l'uno di questi termini per esempio l'*addizione*, mediante l'*aggiungere*. Parimenti sono sinonimi, o differiscono solo per la forma grammaticale, i termini *classe*, *insieme*, *gruppo*, *aggregato*, *proprietà*, ecc.; il definire l'uno per l'altro, costituisce un circolo vizioso. Parimenti è un circolo vizioso la definizione di *funzione*, mediante i termini equivalenti *corrispondenza*, *relazione*, *operazione*, *successione*, ecc., ove questi termini non siano alla loro volta convenientemente definiti.

I nostri Autori danno le definizioni simboliche di *relazione* e di *funzione*.

Essendo queste definizioni riuscite nel « *Formulario mathematico* », pp. 73-82, un po' oscure, causa la brevità, qui propongo di far vedere come, partendo dai simboli del Formulario si possa parimenti giungere alla definizione di relazione, quale classe di coppie.

Suppongo note: le lettere variabili $a, b, \dots x, y, z$; la punteggiatura o parentesi, i segni $=$ (è uguale), \odot (si deduce), ε (è un), ε (i quali), \exists (esiste), \cap (et, sottinteso), Cls (classe), Cls' (classe di).

Quali relazioni passino fra le idee espresse da questi segni, e quali si possano assumere come primitive, è discusso nel Formulario.

Ammetto inoltre l'idea di coppia degli enti x e y , che indico, seguendo il Formulario, col segno $x; y$. In matematica è indicata generalmente con (x, y) , nella scrittura $f(x, y)$. Ma noi non possiamo usare le parentesi in un senso diverso dall'originale, che è quello di aggruppare le parti di una formula. Allora pongo:

$$a, b \varepsilon \text{Cls. } \odot a : b = z \varepsilon [\exists (x; y) \varepsilon (x \varepsilon a . y \varepsilon b . z = x; y)] \quad \text{Def.}$$

« Indicando con a e b due classi, allora col nuovo simbolo $a : b$, che si potrà leggere ad esempio *a con b*, intendiamo per definizione, ogni ente z tale che si possano determinare x e y in modo che x sia un elemento della classe a , e y un elemento della b , e z sia la coppia $x; y$ ».

Oppure in modo più conforme al linguaggio comune, $a : b$ è l'insieme di coppie formate da un elemento di a con un elemento di b .

Allora $\text{Cls}'(a:b)$ rappresenta una relazione fra gli a e i b . Ad esempio, per schiarire le idee, se per classi a e b prendiamo la classe dei numeri reali, indicati nel Formulario con q , allora se $x, y \in q$, $x;y$ è la coppia di numeri reali, o il punto del piano di coordinate x e y ; $q;q$ indica l'insieme dei punti del piano; $\text{Cls}'(q;q)$ indica una figura qualunque nel piano, cioè una relazione fra le ascisse e le ordinate dei suoi punti.

Perciò potremo definire il simbolo « Relatio » introdotto dai nostri Autori :

$$\text{Relatio} = u \varepsilon \{ \mathbb{E}(a;b) \varepsilon [a, b \in \text{Cls}. u \in \text{Cls}'(a:b)] \} \quad \text{Def.}$$

« Relazione è ogni ente u , che sia $\text{Cls}'(a:b)$, ove a e b sono classi che si possono determinare ».

$$u \in \text{Relatio} . O . \text{Dominio } u = x \varepsilon [\mathbb{E} y \varepsilon (y; x \in u)] \quad \text{Def.}$$

« Se u indica una relazione, per dominio della u , intendiamo l'insieme degli enti x , i quali, riuniti in coppia con convenienti elementi y , formano coppie di elementi di u ».

E così si possono seguire i nostri Autori nelle teorie successive.

Per gli autori che parlano di « functio polydroma », la parola *funzione* è equivalente a *relazione*. Ma ora in generale i cultori dell'Analisi attribuiscono alle funzioni la monodromia; cioè la funzione è una relazione speciale, che ad ogni valore della variabile fa corrispondere un sol valore. Si potrà definire in simboli:

$$\text{Functio} = \text{Relatio} \cap u \varepsilon [y; x \in u . z; x \in u . O_{x,y,z} . y = z] \quad \text{Def.}$$

« *Funzione* è ogni relazione u tale che, se due coppie $y;x$ e $z;x$, aventi lo stesso secondo elemento, soddisfano alla relazione u , necessariamente segna, qualunque si siano x, y, z , che $y = z$ ».

E così, senz'altra difficoltà, si possono introdurre le ulteriori notazioni e formule dei nostri Autori.

Matematica. — *Alcune formule inedite di I. Weingarten con applicazioni.* Nota del Socio LUIGI BIANCHI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Botanica. — *Di alcune osservazioni ed esperienze intorno alla comparsa ed alla persistenza di caratteri nelle forme vegetali.* Nota prima preventiva del Socio R. PIROTTA e del dott. MICHELE PUGLISI.

In una lunga serie di colture sperimentali fatte e ripetute per un tempo abbastanza lungo, noi abbiamo potuto raccogliere una larga messe di osservazioni. Queste colture, iniziate e continuate col precipuo scopo di portare un contributo alla importantissima questione dell'origine delle forme vegetali, riguardano un certo numero di piante superiori, distribuite in diversi gruppi o categorie a seconda del carattere o dei caratteri che ci proponevamo di studiare. Mentre ci riserviamo di esporre particolareggiatamente tutte le nostre ricerche, e di discutere, quindi, i risultati per poter esporre le conclusioni alle quali siamo giunti; crediamo non inutile far conoscere intanto alcuni fatti che ci sembrano non privi di qualche interesse per la questione della quale ci occupiamo.

Questa prima Nota preliminare riguarda alcuni casi noti ed altri nuovi di forme provviste di caratteri teratologici del sistema vegetativo propriamente detto e del sistema florale.

A). FASCIAZIONI CAULINARI.

1. *Vesicaria reticulata*. — Da una seminagione fatta nel marzo 1904 provennero numerosi individui, dei quali, alla ripresa della vegetazione, cioè nel successivo anno 1905, quattro produssero fasciazioni di caule.

Soppressi tutti gli individui normali prima della fioritura, si raccolsero i semi soltanto dai rami florali portati dai cauli fasciati.

Orbene, quantunque le condizioni di terreno, di esposizione e di coltura siano state sempre simili, *né i discendenti immediati di questi semi, né le generazioni successive* ottenute man mano dagli individui delle generazioni precedenti, fino al 1910, *non hanno mai dati individui con cauli fasciati e nemmeno con accenno a fasciazioni.*

2. *Bunias orientalis*. — Da una seminagione fatta nel marzo del 1904 si ebbe un certo numero di individui, tra i quali, nell'anno successivo, alla ripresa della vegetazione, *ne comparve uno fasciato.*

Isolato opportunamente questo individuo prima della fioritura, si raccolsero i semi di esso solo.

Da questi semi si ottennero la seconda generazione, e le altre successive dal 1905 al 1910.

Ora nel 1907, dei ventotto individui costituenti la seconda generazione, *erano normali tutti meno uno, il quale presentava la fasciazione di due rami primari.*

Degli individui normali se ne conservarono sette; cosicchè di questa generazione persistettero in tutto otto individui. Fra essi, nel 1908, alla ripresa della vegetazione, altri quattro individui portarono cauli fasciati; però nel 1909, nel nuovo periodo vegetativo, tre soli degli individui che avevano mostrata fasciazione nell'anno precedente, la mantennero, mentre gli altri ritornarono normali.

Invece l'individuo che presentò la fasciazione nel 1907, la mantenne sempre. Dai semi raccolti da questo individuo si ottenne una terza generazione, costituita soltanto da dieci individui, dei quali, alla ripresa della vegetazione tre presentarono fasciazione del caule.



Nel 1910 si avevano in coltura trenta individui, dei quali diciotto delle due generazioni precedenti, dodici provenienti da semi raccolti sui rami fiorali di cauli fasciati; cosicchè *nel totale, gli individui fasciati erano quindici.*

Notevole è il fatto che in tutti questi individui con cauli fasciati, siano quelli già esistenti come quelli nuovamente comparsi, lo sviluppo della fasciazione è molto più considerevole, e in alcuni dei vecchi veramente potente.

È pure degno di nota, che l'aiola, nella quale vissero sempre individui con cauli fasciati, ne presentava sei fasciati sopra sette nel totale; quella immediatamente vicina ne conteneva cinque fasciati su otto individui; mentre le altre due airole che contenevano gli altri quindici individui e che stavano più lontano, presentavano due individui fasciati ciascuna.

Abbiamo soppressi accuratamente, nell'anno 1910, i fiori prima della antesi portati da tutti i cauli non fasciati; abbiamo isolati i fiori portati dai cauli fasciati, in modo da raccogliere soltanto i semi provenienti

da fiori svoltisi sui soli rami, rispettivamente in fiorescenze, fasciati, allo scopo di continuare le nostre colture sperimentali.

Intanto però da questa prima serie di colture si può concludere che il carattere della fasciazione comparso in un solo individuo, non soltanto si è conservato nei discendenti, ma è andato mano mano accentuandosi, sia perchè apparve in un numero sempre maggiore di individui, sia perchè le fasciazioni divennero sempre più ampie, quasi colossali, come lo dimostra la figura che rappresenta un gruppo di fasciazioni di individui in fiore fotografato nel 1910.

B). FASCIAZIONI FIORALI.

Zea Mays L. — Nell'aprile del 1905 furono messi nel terreno numerosi chicchi tratti da una fruttescenza mostruosa per essere appiattiti e ramificati o proliferanti.

La fioritura, che ebbe luogo da luglio ad agosto, fu apparentemente normale per le infiorescenze staminifere. Delle numerose piante però, soltanto una dozzina portarono infiorescenze carpellifere e precisamente uno spadice ciascuno e quasi sempre di sviluppo assai stentato.

Di questi dodici individui uno solo presentò lo spadice coi caratteri teratologici offerti da quello del genitore. Era infatti breve, appiattito, e ramificato alla base in altri piccoli spadici, ciascuno dei quali portava, come il principale, qualche chicco abbonito.

Gli spadici delle altre piante, assai ridotti nello sviluppo, non portavano alcun frutto maturo.

Di quelli raccolti sullo spadice teratologico, soltanto alcuni pochi germinarono, ma le piantine o non si svilupparono o non giunsero a produrre i fiori.

C). ALTRE ANOMALIE FIORALI.

1. *Papaver somniferum monstuosum*. — Alla prima fioritura nel giugno-luglio 1905 delle piante provenienti da semi dell'Orto Botanico di Amsterdam, il 18 % circa dei fiori presentaronsi mostruosi, specialmente perchè un numero più o meno grande di stami erano trasformati in altrettanti piccoli pistilli isolati e distinti.

I semi abbonirono in poche capsule dei fiori normali; pochissimi abbonirono nelle capsule dei fiori anormali, poichè la maggior parte di esse erano vuote, come senza semi erano i piccoli frutti provenienti dalla trasformazione degli stami.

Raccolti a parte i semi delle capsule dei fiori normali e quelli delle capsule di fiori anormali, nei loro discendenti, cioè nei rappresentanti della seconda generazione, l'anomalia si ripresentò, ma in grado e in proporzioni notevolmente minori, poichè la grande maggioranza era costituita da fiori perfettamente normali.

Si notò invece una grande variabilità nel colore e nella forma dei petali.

Anche in questa generazione i piccoli ovari provenienti dalla metamorfosi degli stami, erano senza ovuli, o ne portavano pochi che non abbonirono i semi.

La proporzione fra le capsule vuote con quelle piene nei fiori di questa generazione, oscillava, per i fiori normali intorno al 65 %, per gli anormali intorno all'80 %.

Alla terza generazione, costituita da individui provenienti da semi di capsule da fiori normali e di altri provenienti da semi di capsule da fiori anormali della seconda generazione, *non si ebbe più alcun caso di anomalia*, nemmeno accenno alla sua comparsa. Le piante nate da semi di individui anormali fruttificarono però scarsamente e non abbonirono alcun seme; quelle nate da semi di individui normali, portarono nuove capsule e nuovi semi nelle proporzioni quasi uguali a quelle della generazione precedente.

2. *Erysimum orientale apetalum*. — I semi di questa forma provenienti dall'Orto Botanico di Amsterdam, seminati nel marzo del 1905, diedero numerose piante che fiorirono già nel maggio dello stesso anno. I fiori assolutamente apetali erano rarissimi; generalmente essi presentavano uno, due, tre o anche tutti quattro i petali di color bianco. Qualcuno di essi era ridotto anche quasi soltanto all'unghia e più o meno deformato specialmente nei fiori che portavano più di un petalo. Esempio di tutti questi fiori si riscontravano anche nello stesso grappolo florale.

I semi abbonirono in scarso numero, specialmente nei fiori nei quali si mostrava più spiccata la tendenza alla soppressione dei petali. Essi germinarono nella proporzione del 48 %, dando luogo a una seconda generazione, nella quale *si manifestò una tendenza al ritorno alla forma normale dei petali*.

Si conservarono soltanto gl'individui nei quali più spiccavano i caratteri di subapetalia e si soppressero tutti gli altri subito dopo la fioritura. La terza generazione sorta dai pochi semi ottenuti dai primi individui, era costituita da individui, *nei quali si manifestava sempre più la tendenza al ritorno alla forma normale*.

3. *Panicum clandestinum*. — Seminato ai primi di marzo del 1905, fiori da settembre a novembre dello stesso anno.

In questo primo anno *tutte le infiorescenze* e più tardi le infruttescenze rimasero sempre clandestine, cioè incluse perfettamente e avvolte completamente dalla guaina fogliare accartocciata nel senso longitudinale. I semi abbonirono abbondantemente.

Allo stesso modo si comportarono le piante nel successivo anno 1906.

Nel terzo anno, 1907, *al principio della fioritura tutte le infiorescenze divennero libere*, uscendo dalle guaine fogliari, e distendendosi ampiamente; però *tutti i fiori caddero, dopo l'antesi, al suolo, e non maturarono alcun seme*.

Contemporaneamente a questa caduta dei fiori si presentavano in altri rami di sviluppo più tardivo *nuove infiorescenze nascenti nelle guaine fogliari, cioè clandestine*, le quali *maturarono i semi* nel corso dell'estate fino a novembre, *conservando in modo assoluto il carattere clandestino*.

Si ebbe adunque:

nel 1905 una fioritura sola prettamente clandestina, estiva-autunnale;

nel 1906 una fioritura sola, prettamente clandestina, autunnale, fertile;

nel 1907 una fioritura precoce primaverile e perfettamente libera e aperta, ed una seconda fioritura estivo-autunnale, prettamente clandestina; la prima sterile, la seconda fertile.

Nei successivi anni 1908, 1909, 1910 la fioritura annuale di queste piante *è stata sempre aperta, libera, senza alcuna traccia di clandestinità*.

Dai semi della fruttificazione unica clandestina del 1906 si ottennero nuove piante che fiorirono per la prima volta nel 1908 *con fioritura estivo-autunnale perfettamente clandestina, fertile*.

Nell'anno successivo però, 1909, le infiorescenze di queste piante, a fioritura estivo-autunnale, *sono state completamente libere, aperte, ma furono fertili*, avendo prodotto frutti, *perchè non caddero i fiori*.

Matematica. — *Sull'operatore di Laplace per le omografie vettoriali*. Nota di C. BURALI-FORTI, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

Gli operatori assoluti \mathcal{A} , \mathcal{A}' che compariscono nelle note ⁽¹⁾ formule

$$(a) \quad \mathcal{A}m = \mathbf{I}_1 \frac{d \operatorname{grad} m}{dP} = \operatorname{div} \operatorname{grad} m$$

$$(b) \quad \mathcal{A}'\mathbf{u} = \operatorname{grad} \frac{d\mathbf{u}}{dP} = \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathbf{u} - \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{u},$$

per m numero ed \mathbf{u} vettore funzioni del punto P , corrispondono, una volta introdotte le coordinate cartesiane, all'operatore di Laplace

$$(c) \quad \mathcal{A}_2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Se nella (a) si pone una omografia generale α al posto dell'omografia speciale (numero) m , allora $\mathcal{A}\alpha$ è numero ben determinato, ma l'operatore \mathcal{A} non ha più la forma (c).

L'operatore cartesiano \mathcal{A}_2 è certo applicabile ad una omog. e produce una omog. Nelle applicazioni si presenta l'omog. che si ottiene applicando

⁽¹⁾ C. Burali-Forti e R. Marcolongo, *Omografie vettoriali*, pag. 61 (citeremo questo libro con *O. v.*).

(c) ad una omog. α qualunque ⁽¹⁾. Pare dunque importante introdurre una nuova omog., che è opportuno indicare con $\mathcal{A}\alpha$ (estendendo il significato di \mathcal{A} nella (a)), che dia la (a) come caso particolare e per la quale l'operatore \mathcal{A} corrisponda, introdotte le coordinate, al tachigrafo \mathcal{A}_2 .

In questa Nota espongo le proprietà fondamentali dell'omog. $\mathcal{A}\alpha$, e come applicazione, che pare importante, dò la soluzione generale della equazione

$$\text{grad } \xi = \mathbf{f},$$

essendo ξ omog. (*incognita*) e \mathbf{f} vettore (*dato*) funzioni del punto P ⁽²⁾.

1. Se essendo α una omog. funzione del punto P poniamo, per \mathbf{x} vettore arbitrario funzione di P,

$$[1] \quad (\mathcal{A}\alpha) \mathbf{x} = \text{grad} \left\{ \frac{d(\alpha \mathbf{x})}{dP} - 2\alpha \frac{d\mathbf{x}}{dP} \right\} + \alpha \left(\text{grad} \frac{d\mathbf{x}}{dP} \right),$$

è facile riconoscere, per mezzo delle formule (O. v., n. 26) che collegano gli enti assoluti ai tachigrafi cartesiani, che $\mathcal{A}\alpha$ è appunto ciò che si ottiene applicando il \mathcal{A}_2 ad α .

Risulta così in modo indiretto ⁽³⁾ che $\mathcal{A}\alpha$ è omog. funzione di α ed è numero solo quando α è numero. Segue ancora che \mathcal{A} è *operatore tra omog. e omog.*, e quindi, come il \mathcal{A}' (che è *operatore tra vettori e vettori*) ⁽⁴⁾

(¹) Al prof. T. Boggio si è appunto presentato in alcune ricerche sulla elasticità, il simbolo $\mathcal{A}'(\mathbf{a}\mathbf{a})$, con \mathbf{a} vettore costante, simbolo che gli era utile trasformare in $(\mathcal{A}\mathbf{a})\mathbf{a}$, essendo $\mathcal{A}\mathbf{a}$ l'omog. che si ottiene applicando (c) ad \mathbf{a} . È in seguito alla comunicazione fattami dal prof. Boggio che ho creduto utile studiare l'omog. $\mathcal{A}\alpha$.

(²) Maxwell, Scientific Papers, vol. II, pag. 102. — Morera, *Soluzione generale delle equazioni indefinite dell'equilibrio di un corpo continuo*, Rend. Acc. Lincei, serie V, vol. I, 1° sem. 1892.

(³) Cioè per mezzo delle coordinate. Per dimostrare direttamente, sotto forma assoluta, che $\mathcal{A}\alpha$ è omog. basta provare che

$$(\mathcal{A}\alpha)(\mathbf{x} + \mathbf{y}) = (\mathcal{A}\alpha)\mathbf{x} + (\mathcal{A}\alpha)\mathbf{y} \quad \text{e} \quad (\mathcal{A}\alpha)(m\mathbf{x}) = m \{ (\mathcal{A}\alpha)\mathbf{x} \}.$$

La prima risulta subito dalla [1]. La seconda si deduce pure dalla [1] applicando note regole di calcolo omografico (O. v., n. 23, [2], [11]) e tenendo presente che

$$\text{grad } H(\mathbf{u}, \mathbf{v}) = (\text{div } \mathbf{u}) \mathbf{v} + \frac{d\mathbf{v}}{dP} \mathbf{u}.$$

In modo analogo dalla [1] si deduce la (a).

(⁴) E quindi \mathcal{A} e \mathcal{A}' operatori *distinti*, come risulta anche dalle (a) (b), [1], per quanto ridotti alla forma di tachigrafi per le coordinate abbiano la *forma* (c) a comune.

ammette le potenze positive di qualsiasi ordine (non quelle negative non essendo \mathcal{A} invertibile come risulta subito da [1]), potenze che però non sappiamo attualmente esprimere in modo semplice mediante l'operatore $\frac{d}{dP}$ o i suoi derivati grad, rot, div ⁽¹⁾.

Nelle formule seguenti che esprimono importanti proprietà, non ancora note, degli operatori \mathcal{A} , \mathcal{A}' , valgono le ipotesi: α è omog.; m è numero; \mathbf{u} , \mathbf{v} , \mathbf{x} sono vettori (tutti funzioni del punto P); \mathbf{a} è vettore indipendente da P (costante).

$$[2] \quad (\mathcal{A}\alpha) \mathbf{x} = \mathcal{A}'(\alpha \mathbf{x}) + \alpha(\mathcal{A}'\mathbf{x}) - 2 \text{ grad } \left(\alpha \frac{d\mathbf{x}}{dP} \right),$$

ovvero sotto forma simbolica (e corretta perchè l'aggruppamento $(\text{grad } \alpha) \frac{d\mathbf{x}}{dP}$ è privo di significato) indipendente da \mathbf{x} ,

$$[2'] \quad \mathcal{A}\alpha = \mathcal{A}'\alpha + \alpha\mathcal{A}' - 2 \text{ grad } \alpha \frac{d}{dP}$$

$$[3] \quad (\mathcal{A}\alpha) \mathbf{a} = \mathcal{A}'(\alpha \mathbf{a}) = \text{grad } \frac{d(\alpha \mathbf{a})}{dP}$$

$$[4] \quad \mathbf{V}(\mathcal{A}\alpha) = \mathcal{A}'(\mathbf{V}\alpha)$$

$$[5] \quad \mathbf{D}(\mathcal{A}\alpha) = \mathcal{A}'(\mathbf{D}\alpha), \mathbf{K}(\mathcal{A}\alpha) = \mathcal{A}'(\mathbf{K}\alpha), \mathbf{I}_1(\mathcal{A}\alpha) = \mathcal{A}'(\mathbf{I}_1\alpha)$$

$$[6] \quad \mathcal{A}(m\alpha) = m(\mathcal{A}\alpha) + (\mathcal{A}m) \alpha + 2 \frac{d\alpha}{dP} \text{ grad } m$$

[O. v., n. 25, [5] per α numero]

$$[7] \quad \mathcal{A}'(\alpha \mathbf{u}) = (\mathcal{A}\alpha) \mathbf{u} - \alpha(\mathcal{A}'\mathbf{u}) + 2 \text{ grad } \left(\alpha \frac{d\mathbf{u}}{dP} \right)$$

[la [2] (O. v., n. 25, [7] per α numero)]

$$[8] \quad \mathcal{A}(\mathbf{u} \wedge) = (\mathcal{A}'\mathbf{u}) \wedge$$

$$[9] \quad \mathcal{A}\mathbf{H}(\mathbf{u}, \mathbf{v}) = \mathbf{H}(\mathbf{u}, \mathcal{A}'\mathbf{v}) + \mathbf{H}(\mathcal{A}'\mathbf{u}, \mathbf{v}) + 2 \left(\frac{d\mathbf{v}}{dP} \cdot \mathbf{K} \frac{d\mathbf{u}}{dP} \right)$$

$$[10] \quad \text{grad } (\mathcal{A}\alpha) = \mathcal{A}'(\text{grad } \alpha) \text{ } ^{(2)}$$

[O. v., n. 25, [11] dim. solo per α numero].

2. La soluzione generale della equazione

$$[11] \quad \text{grad } \xi = 0,$$

⁽¹⁾ La prima delle [12] del n. 25 di O. v. vale soltanto per $\mathcal{A}\mathcal{A}$ applicato a numero.

⁽²⁾ Le dimostrazioni non presentano difficoltà, sia che si facciano in modo assoluto, sia mediante il tachigrafo cartesiano \mathcal{A}_2 . Con questo bisogna notare che

$$\frac{\partial \alpha}{\partial x} \frac{d\mathbf{u}}{dP} + \frac{\partial \alpha}{\partial y} \frac{d\mathbf{u}}{dP} + \frac{\partial \alpha}{\partial z} \frac{d\mathbf{u}}{dP} = \text{grad } \left(\alpha \frac{d\mathbf{u}}{dP} \right) - \alpha(\mathcal{A}'\mathbf{u}).$$

essendo ξ omog. funzione del punto P, e

$$[12] \quad \xi = A\alpha - \frac{d \operatorname{grad} \alpha}{dP},$$

ove α è una omog. ARBITRARIA funzione di P ⁽¹⁾.

La soluzione [12] soddisfa certo alla [11] perchè la [10], in virtù della (b), assume la forma

$$\operatorname{grad} \left\{ A\alpha - \frac{d \operatorname{grad} \alpha}{dP} \right\} = 0;$$

resta quindi da provare che: ogni soluzione della [11] ha la forma [12].

Se \mathbf{a} è vettore costante, arbitrario, si ha (O. v., n. 24, [10])

$$\mathbf{a} \times \operatorname{grad} \xi = \operatorname{div}(\mathbf{K}\xi\mathbf{a}) \quad (^2),$$

e quindi la [11] equivale a

$$[11'] \quad \operatorname{div}(\mathbf{K}\xi\mathbf{a}) = 0,$$

per \mathbf{a} vettore costante arbitrario.

La [11'] esprime anche che $\mathbf{K}\xi\mathbf{a}$ deve essere la rotazione di un vettore ⁽³⁾. Inoltre: affinchè la [11'] sia vera per \mathbf{a} qualunque basta che sia verificata per i tre vettori $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ di una terna ortogonale unitaria costante. Dunque: resterà dimostrato che la [12] è soluzione generale della [11] quando si potrà provare che: fissati ad arbitrio i vettori $\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w}$, funzioni di P, e la terna unitaria ecc. costante $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ esiste almeno una

⁽¹⁾ Ciò prova l'importanza del gradiente di una omografia e delle derivate rispetto ad un punto, elementi che non possono esser considerati con i sistemi di Hamilton, Gibbs e con i tensori dei tedeschi, mancando il concetto assoluto di omografia generale. Per α numero, ξ è una dilatazione, e dalla (12) si ottengono, in tale caso particolare, formule già note.

⁽²⁾ È sotto questa forma che, recentemente, il prof. T. Boggio ha data la importante def. assoluta di $\operatorname{grad} \alpha$, def. che era stata data in O. v. mediante una terna ortogonale (Sul gradiente di una omog. vettoriale, Rend. Acc. Lincei, vol. XIX, ser. 5^a, 2° sem. 1910). In generale, per \mathbf{u} vettore funzione di P si ha:

$$\mathbf{u} \times \operatorname{grad} \alpha = \mathbf{I}_1 \left\{ \frac{d(\mathbf{K}\alpha\mathbf{u})}{dP} - (\mathbf{K}\alpha) \frac{d\mathbf{u}}{dP} \right\}.$$

⁽³⁾ Cfr. ad es. *Éléments de Calcul Vectoriel*, A. Hermann, Paris, 1910 (Chap. II) di C. Burali-Forti e R. Marcolongo.

omog. α tale che

$$[13] \quad \begin{cases} K(\mathcal{A}\alpha) \mathbf{i} - K \frac{d \text{grad } \alpha}{dP} \mathbf{i} = \text{rot } \mathbf{u} \\ K(\mathcal{A}\alpha) \mathbf{j} - K \frac{d \text{grad } \alpha}{dP} \mathbf{j} = \text{rot } \mathbf{v} \\ K(\mathcal{A}\alpha) \mathbf{k} - K \frac{d \text{grad } \alpha}{dP} \mathbf{k} = \text{rot } \mathbf{w} \quad (1). \end{cases}$$

Alla omog. generale α si può dare la forma

$$[14] \quad \alpha = H(\mathbf{x}, \mathbf{i}) + H(\mathbf{y}, \mathbf{j}) + H(\mathbf{z}, \mathbf{k})$$

con $\mathbf{x} = K\alpha \mathbf{i}$, ecc. Allora dalle formule del n. 1 si ha subito (O. v., n. 23, [11])

$$\begin{aligned} K(\mathcal{A}\alpha) &= H(\mathbf{i}, \mathcal{A}'\mathbf{x}) + \dots + \dots \\ K \frac{d \text{grad } \alpha}{dP} &= H(\mathbf{i}, \text{grad div } \mathbf{x}) + \dots + \dots, \end{aligned}$$

dalle quali (O. v., n. 24, ultima delle [17])

$$[15] \quad K(\mathcal{A}\alpha) - K \frac{d \text{grad } \alpha}{dP} = -H(\mathbf{i}, \text{rot rot } \mathbf{x}) - \dots - \dots$$

In conseguenza la relazione tra i vettori \mathbf{u}, \dots e i vettori \mathbf{x}, \dots che, per la [14], determinano α , è espressa, in virtù delle [13], dalle formule

$$\text{rot}(\text{rot } \mathbf{x} + \mathbf{u}) = 0 \quad , \quad \text{rot}(\text{rot } \mathbf{y} + \mathbf{v}) = 0 \quad , \quad \text{rot}(\text{rot } \mathbf{z} + \mathbf{w}) = 0;$$

ma da queste risulta (*Éléments...*, loc. cit.) che devono esistere i numeri m, n, p , funzioni di P , in guisa che

$$[16] \quad \text{rot } \mathbf{x} + \mathbf{u} = \text{grad } m \quad , \quad \text{rot } \mathbf{y} + \mathbf{v} = \text{grad } n \quad , \quad \text{rot } \mathbf{z} + \mathbf{w} = \text{grad } p.$$

Per un noto teorema di Clebsch ⁽²⁾, dati $\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w}$ esistono effettivamente $\mathbf{x}, \dots m, \dots$ soddisfacenti alle [16]. Dunque è possibile determinare α con le condizioni [13] e quindi la [12] è soluzione generale della [11].

3. Se la ξ della [11] deve essere una dilatazione, $V\xi = 0$ (il suo determinante è simmetrico), allora la α della [12] non è più arbitraria,

(1) Da queste formule risulta, per ξ dato dalla [12],

$$\begin{aligned} I_1 \xi &= (\text{rot } \mathbf{u}) \times \mathbf{i} + (\text{rot } \mathbf{v}) \times \mathbf{j} + (\text{rot } \mathbf{w}) \times \mathbf{k} \\ 2V\xi &= (\text{rot } \mathbf{u}) \wedge \mathbf{i} + (\text{rot } \mathbf{v}) \wedge \mathbf{j} + (\text{rot } \mathbf{w}) \wedge \mathbf{k}. \end{aligned}$$

(2) Una dimostrazione assoluta, semplice e completa di questo teorema, si trova nella recente Nota del prof. Burgatti, *Risoluzione di alcuni problemi relativi ai campi vettoriali* (Acc. Sc. Ist. Bologna, 1910).

ma, per la [4], deve soddisfare alla condizione

$$[17] \quad \mathcal{A}'(\nabla\alpha) = \nabla \frac{d \operatorname{grad} \alpha}{dP}.$$

La determinazione effettiva della α si fa (n. 2) mediante i vettori $\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w}$ arbitrari nel caso generale.

Se deve esser vera la [17], cioè ξ esser dilatazione, allora i vettori $\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w}$ devono soddisfare alla condizione

$$[18] \quad \mathbf{i} \wedge \operatorname{rot} \mathbf{u} + \mathbf{j} \wedge \operatorname{rot} \mathbf{v} + \mathbf{k} \wedge \operatorname{rot} \mathbf{w} = 0.$$

Infatti. Per formule ben note si ha

$$2\nabla\alpha = \mathbf{x} \wedge \mathbf{i} + \dots + \dots, \quad \frac{d \operatorname{grad} \alpha}{dP} = H(\operatorname{grad} \operatorname{div} \mathbf{x}, \mathbf{i}) + \dots + \dots$$

e in conseguenza

$$\begin{aligned} 2\mathcal{A}'(\nabla\alpha) &= (\mathcal{A}'\mathbf{x}) \wedge \mathbf{i} + \dots + \dots \\ 2\nabla \frac{d \operatorname{grad} \alpha}{dP} &= (\operatorname{grad} \operatorname{div} \mathbf{x}) \wedge \mathbf{i} + \dots + \dots; \end{aligned}$$

la [17] sarà dunque vera solamente quando (O. v., n. 24, [17])

$$(\operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{x}) \wedge \mathbf{i} + \dots + \dots = 0$$

che (n. 2) coincide con la [18].

4. È facile ottenere una soluzione particolare ξ_0 della equazione

$$[19] \quad \operatorname{grad} \xi = \mathbf{f}.$$

Invero. Si determini (teorema di Clebsch già citato) un numero m e un vettore \mathbf{u} tali che

$$[20] \quad \mathbf{f} = \operatorname{grad} m + \operatorname{rot} \mathbf{u};$$

basta poi porre

$$[21] \quad \xi_0 = m - \mathbf{u} \wedge$$

perchè si abbia (O. v., n. 24, [15]) dalla [20]

$$\operatorname{grad} \xi_0 = \operatorname{grad} m - \operatorname{grad} (\mathbf{u} \wedge) = \operatorname{grad} m + \operatorname{rot} \mathbf{u} = \mathbf{f}.$$

Osservando allora che da

$$\operatorname{grad} \xi = \operatorname{grad} \xi_0$$

risulta $\operatorname{grad} (\xi - \xi_0) = 0$ si ha:

La soluzione generale della equazione [19] è

$$[22] \quad \xi = m - \mathbf{u} \wedge + A\alpha - \frac{d \operatorname{grad} \alpha}{dP},$$

ove m, \mathbf{u} soddisfano alla [20] ed α è omog. arbitraria funzione di P .

Se si vuole che ξ sia dilatazione, $V\xi = 0$, allora α deve soddisfare alla condizione

$$[23] \quad A'(V\alpha) = V \frac{d \operatorname{grad} \alpha}{dP} + \mathbf{u}$$

che risulta subito dalla [22].

Meccanica. — *Determinazione dell'equazioni di Hamilton-Jacobi integrabili mediante la separazione delle variabili.* Nota di PIETRO BURGATTI, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Matematica. — *Remarque relative à ma Note: « Solution générale du problème de développement etc. »* ⁽¹⁾. Nota di W. STEKLOFF, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

Dans l'énoncé du Théorème III de ma Note, dont il s'agit, j'ai trouvé une erreur purement typographique, mais très grave, qui a privé de sens même le théorème que je voulais signaler. J'ai l'honneur de prier l'Académie de me permettre de corriger cette erreur et de rétablir l'énoncé véritable du théorème.

La formule

$$f(x) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{V_k(x) \int_a^b q(x) f(x) V_k(x) dx}{\int_a^b q(x) V_k(x) dx},$$

⁽¹⁾ Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XIX, ser. 5^a, 2° sem., fasc. 10°, seduta del 20 novembre 1910.

insérée à la page 496 (ligne 3) n'a évidemment aucun sens et doit être remplacée par la suivante :

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} (M_n - M_{n-1}),$$

où

$$M_0 = 0, \quad M_n = \frac{\sum_{k=1}^n S_k(x)}{n} \quad (1).$$

Le Théorème III doit être énoncé comme il suit :

THÉORÈME III. *Toute fonction continue $f(x)$ se développe, dans l'intervalle (a, b) , en série uniformément convergente de la forme*

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} (M_n - M_{n-1}),$$

où

$$M_0 = 0, \quad M_n = \frac{\sum_{k=1}^n S_k(x)}{n}.$$

C'est précisément le théorème que je voulais signaler.

Il est évident qu'il résulte immédiatement de l'inégalité

$$\left| f(x) - \frac{\sum_{k=1}^n S_k(x)}{n} \right| < \varepsilon \quad \text{pour } n \geq n_0$$

du Théorème II (p. 495).

Fisico-Chimica. — *Su la dissociazione dei sali idrati.* Nota di LUIGI ROLLA, presentata dal Corrispondente A. GARBASSO.

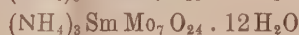
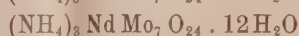
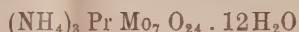
Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

(*) Rappelons que $S_k(x)$ désigne la somme de k premiers termes de la série (20) de ma Note citée.

Chimica. — *Sui molibdati complessi delle terre rare* ⁽¹⁾. Nota II^a di G. A. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Nella prima Nota su questo argomento ⁽²⁾ ho descritto la preparazione del cero-molibdato di ammonio $(\text{NH}_4)_3 \text{Ce}^{\text{III}} \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ e del lantano-molibdato di ammonio $(\text{NH}_4)_3 \text{La} \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, composti nei quali il Cerio e il Lantanio fanno parte di anioni complessi.

In modo analogo ho poi ottenuto i seguenti molibdati complessi cogli altri elementi del gruppo del Cerio: Praseodimio, Neodimio, Samario:



Fra tutti questi molibdati chimicamente simili esiste anche perfetto isomorfismo. Ciò risulta tanto dalle osservazioni ottiche al microscopio polarizzante e dalle misure goniometriche eseguite su di essi dal prof. dott. Billows ⁽³⁾ quanto dalla capacità che hanno questi composti di dare soluzioni solide fra loro in tutti i rapporti.

Ho intrapreso da tempo lo studio dei molibdati degli elementi ittrici, ma non sono ancora giunto a risultati definitivi. È assai difficile ottenere prodotti cristallizzati e puri. A ogni modo sembra che i molibdati ittrici appartengano a un tipo di composti diverso da quello dei molibdati del gruppo cerico.

Cero-molibdato di ammonio: $(\text{NH}_4)_3 \text{Ce} \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Nella prima Nota sui molibdati complessi trovansi i dati analitici riguardanti questo composto e quello di Lantanio. A un primo esame sommario i cristalli di cero-molibdato di ammonio mi parvero monoclini. Sono invece triclinali.

E. Billows così li descrive:

Individui tabulari secondo (010) e allungati secondo [001] di color rosso-granatino scuro e trasparenti, della grossezza media di mm. 1 $\frac{1}{2}$ circa. Si prestano benissimo a ottime osservazioni.

Classe di simmetria: ω_7 (olosimmetrica del sistema triclino).

Costanti $a : b : c = 0,3523 : 1 : 0,3409$

$\alpha = 102^\circ.22'$; $\beta = 54^\circ.30'$; $\gamma = 103^\circ.4'$.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica della L. Università di Ferrara.

⁽²⁾ Questi Rendiconti, 1908, I, 540.

⁽³⁾ Rivista di Mineralogia e Cristallografia, XXXVIII, 3 (1909).

La forma $\{010\}$ è la predominante in sommo grado. È a facce pianissime e ben lucenti. Discretamente piane e lucenti sono le facce delle altre forme.

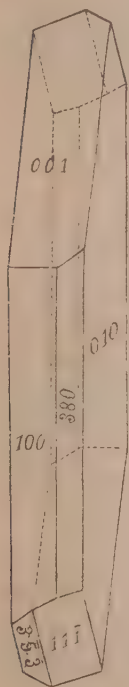
Le $\{380\}$ e $\{353\}$ sono piccolissime e tante volte mancano.

Un cristallo posato su (010) offre a luce parallela estinzione di $33^\circ.1/2$ con $[001]$ nell'angolo fra $+x$ e $-z$.

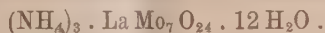
A luce convergente osservasi emergere all'orlo del campo un apice di iperbole con anelli.

Piano degli assi ottici normale alla direzione di estinzione osservata.

Segno della bisettrice (acuta od ottusa) *positivo* (osservazione fatta mediante il cuneo di quarzo).



Lantanio-molibdato di ammonio:



Individui tabulari secondo (010) e lievemente allungati secondo $[001]$ jalini incolori della grossezza dominante di $1/2$ mm. circa.

Classe di simmetria: ω_7 (olosimmetrica del sistema triclinico).

$$\begin{aligned} \text{Costanti: } a : b : c &= 0,3502 : 1 : 0,3416 \\ \alpha &= 102^\circ.29' ; \quad \beta = 54^\circ.18' ; \quad \gamma = 103^\circ.10'. \end{aligned}$$

La forma predominante è $\{010\}$. È a facce pianissime e ben lucenti come del resto sono piane e lucenti le facce delle altre forme. $\{380\}$ e $\{353\}$ sono a faccie piccolissime e spesso mancano.

Su (010) a luce parallela estinzione di $21^\circ.1/2$ circa con $[001]$ nell'angolo $+y$ e $-z$. Le altre osservazioni diedero gli stessi risultati che per il composto di Cerio.

Soluzioni solide del composto di Cerio col composto di Lantanio.

Aggiungendo a una soluzione concentrata di molibdato di ammonio soluzioni di nitrato ceroso e di nitrato di lantanio si possono ottenere a seconda che si eccede nel Cerio o nel Lantanio, dei cristalli che vanno dal rosso rubino al giallo ambra.

Ho fatto misurare dei cristalli misti formati dal 30 % del composto di Cerio e 70 % del composto di Lantanio.

Il prof. E. Billows mi ha favorito intorno ad essi i seguenti dati:

Individui tabulari trasparenti di color rosso-giallastro, di 1 mm. circa di grossezza media.

Classe di simmetria: ω ; (olosimmetrica del sistema triclino).

$$\text{Costanti } a:b:c = 0,3512:1:0,3411$$

$$\alpha = 102^{\circ}.26' \quad ; \quad \beta = 54^{\circ}.24' \quad ; \quad \gamma = 103^{\circ}.8'.$$

La forma predominante è $\{010\}$, con facce pianissime e lucentissime. Le altre forme subordinate hanno facce discretamente piane e lucenti. Molto piccole sono le facce di $\{380\}$, $\{353\}$, che sovente mancano. Su $\{010\}$ a luce parallela osservasi estinzione di 29° circa con $[001]$ nell'angolo tra $+x$ e $-z$.

Le altre osservazioni ottiche diedero gli stessi risultati che per i composti di Cerio e di Lantanio.

Neodimio-molibdato di ammonio: $(\text{NH}_4)_3 \text{Nd Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.

Si prepara come il composto di Cerio. Per ottenere cristalli ben formati è opportuno impiegare una soluzione concentrata e tepida di molibdato di ammonio, aggiungere ad essa a poco a poco la soluzione di cloruro o nitrato di Neodimio fino a incipiente cristallizzazione poi decantare rapidamente il liquido limpido in un bicchiere a calice e lasciar cristallizzare in luogo freddo.

I sali di Neodimio che vennero adoperati per la preparazione di questo composto provenivano dalla Ditta Dr. P. Drossbach.

Nell'analisi mi limitai a poche determinazioni perchè avevo accertato che questo composto forma cristalli misti con quello di Cerio. La separazione del Neodimio dal Molibdeno venne eseguita con una soluzione concentrata di acido ossalico. L'acido molibdico venne determinato insieme con l'ossido di Neodimio calcinando il prodotto al rosso scuro e ossidando poi il residuo con una corrente di ossigeno.

	Calcolato %	Trovato %
$\text{Nd}_2 \text{O}_3$	11,44	11,23
$\text{Nd}_2 \text{O}_3 + \text{Mo O}_3$	79,97	79,25

Lo studio morfologico e fisico dei cristalli diede i seguenti risultati:

Individui tabulari secondo $\{010\}$ e allungati secondo $[001]$, trasparenti di un bel color lilla, di $\frac{1}{2}$ mm. di grossezza media. Si prestano discretamente bene a buone osservazioni.

Classe di simmetria: ω ; (olosimmetrica del sistema triclino).

$$\text{Costanti } a:b:c = 0,3492:1:0,3385$$

$$\alpha = 102^{\circ}.15' \quad ; \quad \beta = 54^{\circ}.8' \quad ; \quad \gamma = 103^{\circ}.29'.$$

Su (010) a luce parallela estinzione di $28^{\circ} \frac{1}{2}$ circa con [001] nell'angolo fra $+x$ e $-z$. Le altre osservazioni ottiche diedero gli stessi risultati che per i composti di Cerio e di Lantanio.

Praseodimo-molibdato di ammonio: $(\text{NH}_4)_3 \text{Pr Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.

Si prepara come il composto di Neodimio col quale è isomorfo. Coi sali di Didimio ($\text{Nd} + \text{Pr} + \text{Sm}$) si ottengono dei cristalli che hanno la stessa composizione di quelli di Praseodimio e di Neodimio.

Calcolato %	Trovato %
$\text{Pr}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$ 79,82	79,32

Polvere microcristallina di colore acqua marina.

Classe di simmetria: ω_7 (olosimmetrica del sistema triclino).

$$\begin{aligned} \text{Costanti: } a:b:c &= 0,3514:1:0,3461 \\ \alpha &= 102^{\circ}.11' ; \beta = 54^{\circ}.15' ; \gamma = 103^{\circ}.44' \frac{1}{2}. \end{aligned}$$

Tutte le facce sono piane, lucenti ed equidimensionali salvo quelle di {010} che sono un poco più estese delle altre. Su (010) a luce parallela estinzione di 30° circa con [001] nell'angolo fra $+x$ e $-z$. Le altre osservazioni ottiche diedero gli stessi risultati che per il composto di Cerio.

Samario-molibdato di ammonio: $(\text{NH}_4)_3 \text{Sm Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.

Si ottiene come i precedenti. Il cloruro di samario impiegato per la preparazione di questo composto proveniva dalla Ditta Dr. P. Drossbach.

Calcolato %	Trovato %
$\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$ 80,08	79,63

Polvere microcristallina di color biancastro. Esaminata al microscopio si mostra costituita da cristallini ben formati, trasparenti, jalini. Con opportuni artifici E. Billows riuscì a misurarli al goniometro.

Classe di simmetria: ω_7 (olosimmetrica del sistema triclino).

$$\begin{aligned} \text{Costanti: } a:b:c &= 0,3611:1:0,3330 \\ \alpha &= 54^{\circ}.45' ; \beta = 54^{\circ}.45' ; \gamma = 102^{\circ}.36' \frac{1}{2}. \end{aligned}$$

Facce tutte piane, lucenti ed equidimensionali salvo quelle di {010} che sono alquanto più grandi delle altre e danno l'abito tabulare ai cristallini.

Non furono possibili le osservazioni ottiche a luce convergente.

A luce parallela si osserva estinzione di 31° circa con [001] nell'angolo fra $+x$ e $-z$.

Chimica. — *Nuovi composti di sali metallici idrati con l'esametilentetrammina. (Forme labili di idratazione fissate mediante una base organica).* Nota (II) di G. A. BARBIERI e F. CALZOLARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Chimica. — *Sintesi diretta dei gliceridi.* Nota di I. BELLUCCI e R. MANZETTI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sopra alcuni derivati dell'ossiidrochinone* ⁽¹⁾. Nota di G. BARGELLINI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Lo studio dei derivati ossidrilici e metossilici del propiofenone presenta un interesse speciale perchè da tali chetoni si può passare agli alcoli secondari corrispondenti e da questi per disidratazione ai composti propenilici, dei quali molti si ritrovano in natura.

Le ricerche che da poco tempo ho incominciate sui derivati dell'ossiidrochinone ⁽²⁾ mi danno occasione di avviarmi per questa via alla sintesi dell'asarone.

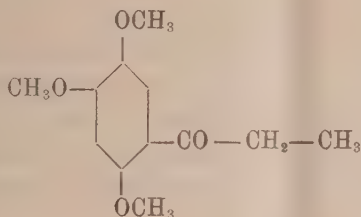
Dopo aver preparato il 2-4-5-trimetossi-acetofenone e dopo lo studio di alcuni suoi derivati, mi sono occupato del 2-4-5-trimetossi-propiofenone, la descrizione del quale è oggetto della Nota presente. Ho potuto ottenere questa sostanza facendo agire il cloruro di propionile sull'etere trimetilico dell'ossiidrochinone in presenza di cloruro di alluminio. Il composto che si forma fonde a 106°-108°.

Nelle mie precedenti ricerche constatai che il trimetossi-acetofenone per ossidazione con KMnO_4 dà acido asaronico e che quindi in esso il gruppo $-\text{CO}-\text{CH}_3$ occupa rispetto ai tre metossili la stessa posizione che la catena propenilica occupa nell'asarone: per analogia devesi ammettere che anche nel trimetossi-propiofenone che ora descrivo, preparato con una reazione analoga, la catena laterale $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ occupi la stessa posizione. Siccome non c'è ragione per ammettere il contrario, ho creduto inutile consumare tempo e sostanza per ossidare il trimetossi-propiofenone e trasformarlo

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

⁽²⁾ G. Bargellini e G. Avrutin, Nota I, Gazz. Chim. Ital., 40, (2), 342; Id. id., Nota II, Gazz. Chim. Ital., 40, (2), 347.

in acido asaronico. Siccome inoltre non si ritrova esempio nella letteratura chimica che in simili reazioni avvengano trasposizioni molecolari nel gruppo $\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_3$ (ciò che d'altronde è assai improbabile) al mio trimetossi-propiofenone dovrà essere attribuita la formula:



Un composto di questa formula fu descritto poco tempo fa da Paolini ⁽¹⁾ che l'ottenne disidratando con H_2SO_4 al 20 % l'olio ottenuto per azione della KOH sul dibromo-asarone. Il cheto-asarone di Paolini fonde a 106°-108°, come il mio trimetossi-propiofenone ed ha lo stesso aspetto cristallino e la stessa solubilità nei comuni solventi organici.

Mescolando quantità eguali del mio trimetossi-propiofenone e del cheto-asarone di Paolini, il punto di fusione della mescolanza rimane inalterato a 106°-108°.

Per il suo cheto-asarone, Paolini descrisse però un semicarbazone poco solubile nell'alcool diluito, cristallizzato in laminette bianche fusibili a 182°-183°, mentre dal mio trimetossi-propiofenone ho sempre ottenuto, in varie preparazioni, un semicarbazone discretamente solubile nell'alcool diluito (tanto che, quando si prepara, non si precipita ⁽²⁾) cristallizzato in grossi prismi e fusibile nettamente a 166°-167°. Tale punto di fusione rimane costante anche dopo ripetute cristallizzazioni da diversi solventi.

Avendo Paolini messo gentilmente a mia disposizione qualche decigrammo del suo cheto-asarone, l'ho fatto reagire con cloridrato di semicarbazide e acetato di potassio nelle stesse condizioni in cui ho sempre preparato il mio semicarbazone ed ho osservato anche in questo caso la formazione di un semicarbazone perfettamente identico a quello ottenuto dal mio trimetossi-propiofenone e fusibile a 166°-167°. Il semicarbazone fusibile a 182°-183° descritto da Paolini sarà forse uno stereoisomero di quello fusibile a 167° che io ho ricavato dal suo cheto-asarone.

⁽¹⁾ Paolini, Gazz. Chim. Ital., 40, (1), 113.

⁽²⁾ Anche il semicarbazone del trimetossi-acetofenone, quando si prepara nelle stesse condizioni, si deposita lentamente e resta per la maggior parte in soluzione; questa difficoltà a depositarsi sembra quindi una proprietà comune di simili α -chetoni derivati dall'ossidrochinon - trimetiletere ed è da riferirsi probabilmente all'influenza sterica che il gruppo metossilico della posizione 2 esercita sul vicino —CO .

Il punto di fusione 166°-167° del composto che io ho ottenuto per azione del cloridrato di semicarbazide e acetato di potassio sul mio trimetossi-propiofenone (o sul cheto-asarone di Paolini) potrebbe far nascere il dubbio che fosse, non un semicarbazone, ma acetil-semicarbazide fusibile a 165°, la cui formazione in analoghi casi è stata qualche volta constatata ⁽¹⁾. Ma questa ipotesi è assolutamente da escludersi non solo perchè le analisi che di tale composto io ho fatte sono in perfetto accordo colla formula $C_{13}H_{19}O_4N_3$ (per cui si calcola C % 55,51; H % 6,76; N % 14,97) e assai lontane dal calcolato per la formula $C_3H_7O_2N_3$ (C % 30,77; H % 5,98; N % 35,90), ma anche perchè per azione dell'acido solforico diluito, questo composto viene saponificato, rigenerando il trimetossi-propiofenone primitivo facilmente riconoscibile.

PARTE SPERIMENTALE.

1-2-4- trimetossi-benzene. — Questo prodotto fu preparato dall'ossidrochinon-triacetato col metodo indicato da Schüler ⁽²⁾ coll'aiuto cioè del solfato dimetilico. Bolle a 247°.

2-4-5- trimetossi-propiofenone. — Gr. 17 di cloruro di alluminio sublimato furono posti in un palloncino (munito di refrigerante a ricadere chiuso con un tubo a cloruro di calcio) insieme con una soluzione di gr. 12 di cloruro di propionile in 50 c. c. di CS_2 . Raffreddando esternamente il palloncino con una corrente di acqua, vi aggiunti poco per volta una soluzione di gr. 19 di etere trimetilico dell'ossidrochinone in 50 c. c. di CS_2 . Cominciò tosto a svilupparsi HCl mentre il cloruro di alluminio si trasformò in una massa pastosa prima gialla, poi rossa che alla fine della reazione rimase di colore verde-bruno. Lasciai stare il palloncino a temperatura ordinaria agitando spesso finchè fu quasi terminato lo sviluppo di HCl cioè per circa 12 ore. Decantai allora il CS_2 che contiene disciolto il cloruro di propionile e l'ossidrochinon-trimetiletere che non hanno preso parte alla reazione, e decomposi con acqua fredda la massa pastosa verde-bruna che è il prodotto della reazione. Rimase così indisciolto un olio rosso-bruno pesante che fu estratto con etere. L'etere fu sbattuto più volte con una soluzione diluita di NaOH.

Aggiungendo HCl a questa soluzione si precipita un prodotto oleoso rosso-bruno che dopo qualche tempo si solidifica. Si può purificare con ripetute cristallizzazioni nell'acqua bollente con carbone animale. Si giunge così ad averlo in aghetti bianchi che si rammolliscono a 108°-109° e si fondono a 110°-112°. Il prodotto puro si scioglie negli alcali con colorazione gialla.

⁽¹⁾ Ruppe e Hinterlach, B., 40, 4770.

⁽²⁾ Schüler, Arch. Pharm., 245, 262

Si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione giallo-verdastra. La sua soluzione acquosa con cloruro ferrico dà una colorazione verde. Questo prodotto è molto probabilmente l'etere 4-5- dimetilico del 2-4-5- triossi-propiofenone che si è formato per l'azione saponificante del cloruro di alluminio. Avendone pochissimo a disposizione, non l'ho potuto analizzare.

L'etere dal quale con la soluzione di NaOH era stata portata via la sostanza precedentemente descritta, fu fatto evaporare: restò un residuo cristallino bianco (gr. 17) che raccolsi su filtro lavandolo con poco etere. La sostanza si purifica poi cristallizzandola dall'alcool diluito caldo dal quale si ottiene in aghetti bianchi che presentano il punto di fusione costante 106°-108°. Nell'acqua bollente si scioglie poco: per lento raffreddamento, la parte disciolta si deposita in aghi lunghi anche 4-5 cm. Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione giallo-verdastra. La soluzione acquosa non si colora con cloruro ferrico.

Aggiungendo alla soluzione acquosa alcune gocce di una soluzione di nitroprussiato sodico e una goccia di soluzione di KOH, si ha un'intensa colorazione rossa che dopo pochi momenti diventa giallo-chiara.

La sostanza fu seccata nel vuoto su H_2SO_4 fino a peso costante e analizzata.

gr. 0,3132 di sostanza dettero gr. 0,7368 di CO_2 e gr. 0,2018 di H_2O .

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{16}O_4$
C	64,15	64,28
H	7,15	7,14

Semicarbazone del trimetossi-propiofenone. — Ho disciolto gr. 1 di sostanza in poco alcool metilico ed ho aggiunto una soluzione acquosa di gr. 1 di cloridrato di semicarbazide e gr. 1 di acetato di potassio. Dalla soluzione (anche dopo lunga agitazione e anche se furono usate le quantità strettamente necessarie di alcool e di acqua) non si deposita nulla. Lasciandola svaporare lentamente all'aria oppure in un essiccatore nel vuoto, si deposita una sostanza ben cristallizzata che si raccoglie su filtro e si lava bene con acqua. Facendola cristallizzare di nuovo per svaporamento lento di una soluzione idroalcoolica, si ottiene in grossi cristalli esagonali scolorati. La sostanza così purificata e seccata in un essiccatore si fonde nettamente a 166°-167°: lasciando raffreddare si solidifica e si fonde poi di nuovo a 166°-167°. Tale punto di fusione si mantiene costante anche dopo altre simili cristallizzazioni dall'alcool diluito. La sostanza è discretamente solubile nell'acqua bollente, da cui per raffreddamento si deposita in piccoli prismi ben formati fusibili a 166°-167°. Nell'alcool si scioglie facilmente e per aggiunta di acqua si deposita con difficoltà soltanto parzialmente. Anche nel benzolo è facilmente solubile e per lento svaporamento della soluzione si deposita in

grossi cristalli esagonali trasparenti fusibili a 166°-167°. Dalle acque madri di questi si hanno altri simili cristalli fusibili alla stessa temperatura. Facendo svaporare completamente il benzolo, si ha una terza porzione di cristalli, fusibili essi pure a 165°-167°.

La sostanza cristallizzata dall'alcool diluito fu seccata nel vuoto in un essiccatore ad H_2SO_4 fino a peso costante e analizzata.

gr. 0.2824 di sostanza dettero gr. 0.5752 di CO_2 e gr. 0.1674 di H_2O .
gr. 0.2478 di sostanza dettero c. c. 32.5 di N misurati a 17° e 759 mm.

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{19}O_4N_2$
C	55,54	55,51
H	6,58	6,76
N	15,12	14,97

In un'altra combustione di cui mi andò perduta la determinazione di H, trovai 55,30 % di C.

La sostanza fusibile a 166°-167° per i dati analitici che fornisce corrisponde quindi alla formula del semicarbazone del trimetossi-propiofenone.

Riscaldando questo semicarbazone con acido solforico diluito, viene saponificato. Poco a poco si discioglie completamente e dalla soluzione si deposita per raffreddamento il trimetossi-propiofenone in lunghi aghi bianchi fusibili a 106°-108°.

Ossima del trimetossi-propiofenone. — Una soluzione alcoolica di trimetossi-propiofenone fu mescolata con una soluzione acquosa di cloridrato di idrossilammina e di carbonato di sodio in leggero eccesso sulle quantità calcolate.

Dopo due ore di riscaldamento a b. m. a ricadere aggiunsi acqua e raccolsi su filtro l'ossima depositatasi. Potei averla pura e ben cristallizzata sciogliendola in poco alcool e aggiungendo acqua fino a intorbidamento. Dopo poco tempo si depositò l'ossima in foglie scolorate fusibili a 106°-108° come il trimetossi-propiofenone, dal quale però si può facilmente distinguere per il differente aspetto cristallino.

La sostanza fu seccata nel vuoto su H_2SO_4 fino a peso costante e analizzata.

gr. 0.3278 di sostanza dettero c. c. 18 di N misurati a 18° e 756 mm.

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{17}O_4N$
N	6,28	5,86

Fisica. — *Misura della carica portata dai raggi magnetici.*
Nota di T. COLLODI, presentata dal Corrispondente A. BATTELLI.

1. Io mi sono proposto di misurare la carica portata dalle particelle catodiche, in un tubo di scarica immerso in un campo magnetico longitudinale.

Il prof. Righi ha supposto che, in queste condizioni, un gran numero di particelle negative, venga costretto dal campo a far parte stabilmente di quegli ipotetici sistemi giranti, che danno origine ai raggi magnetici: se così è la carica portata dalle particelle catodiche deve — in presenza del campo — diminuire grandemente. Ed infatti le esperienze del Righi hanno stabilito che *sempre un campo magnetico longitudinale produce una grande diminuzione nella carica portata dalle particelle negative.*

Tuttavia, in un suo recente lavoro, il Righi stesso ha riconosciuto, che probabilmente, l'aumentata ionizzazione nell'interno della scatola di Faraday, racchiudente il conduttore destinato a raccogliere le cariche delle particelle, maschera lo svolgersi vero del fenomeno, sì che le relazioni tra le cariche *misurate* all'elettrometro, possono non essere uguali a quelle tra le cariche *realmente portate* dalle particelle.

2. Il desiderio di vedere se e in che modo, il predetto aumento di ionizzazione altera la misura della carica portata dalle particelle catodiche, mi ha spinto ad una modificazione tutt'affatto semplice del metodo di misura del Righi, mediante la quale tuttavia ho ottenuto dei risultati che credo notevoli.

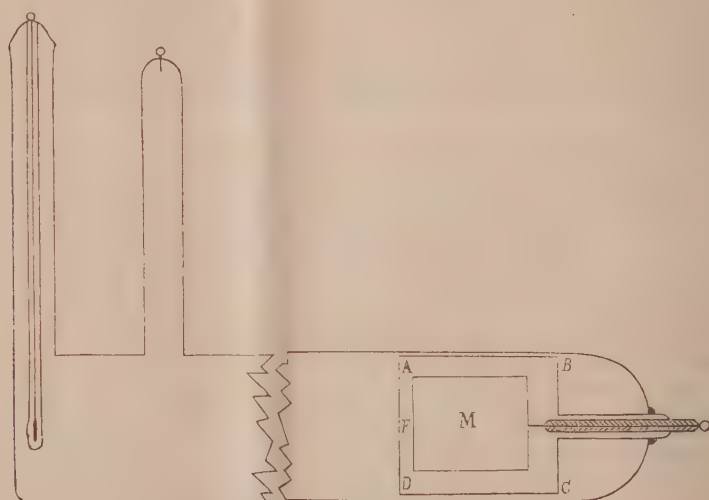
Ho costruito un tubo (vedi figura) che mi permettesse di avvicinare il più possibile il nucleo dell'elettromagnete di Weiss, da me usato, al catodo: rimpetto al catodo, ho posto una scatola di ottone ABCD munita, sull'asse del tubo, di un foro F, coperto da una foglia di alluminio, abbastanza sottile da permettere l'ingresso, nell'interno della scatola, alle particelle negative. La scatola è posta a terra, e porta nel suo interno, un conduttore isolato M, comunicante con un elettroscopio assai sensibile.

In questo modo, impedendo l'ingresso nella scatola di Faraday alle ipotetiche coppie giranti, si può eliminare l'errore dovuto all'aumento di ionizzazione, prodotto da queste coppie.

Ho riscontrato anzitutto, che l'andamento del fenomeno cambia profondamente con la pressione del gas racchiuso nel tubo. Infatti, per deboli ra-

¹ Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica della R. Università di Pisa diretto dal prof. A. Battelli.

refazioni la carica portata cresce rapidamente col campo; aumentando la rarefazione, l'aumento della carica si fa meno notevole, finchè, per una certa rarefazione, la carica sembra rimanere invariata, e per rarefazioni ancora più spinte, decresce decisamente col campo.



Riassumo in questa tabella, il potenziale massimo raggiunto dall'elettroscopio, per vari valori del campo magnetico, alle pressioni di $\pm 0,2$ e di $0,04$ mm. rispettivamente.

Campo	Pot. a $\pm 0,2$ mm.	Pot. a $0,04$ mm.
0	— 62	— 174
400	— 91	— 182
650	— 106	— 169
775	— 112	— 158
900	— 115	— 147
1050	— 120	— 128
1200	— 125	— 109
1350	— 125	— 95
1480	— 129	— 78
1800	— 134	— 42
2000	— 135	— 20

La prima di queste tabelle, dà un andamento del fenomeno affatto diverso da quello osservato dal Righi, giacchè mostra che la carica portata dalle particelle negative si fa maggiore in presenza del campo magnetico, e cresce rapidamente con esso. La seconda, invece, dà un andamento opposto: la carica diminuisce col campo, tanto che per una intensità magne-

tica di circa 2000 unità sul catodo, è circa nove volte più piccola, che in assenza del campo. Giova osservare che, nè il Righi nè il Villard hanno mai constatato un aumento costante nella carica, per opera del campo magnetico; ed il Righi ha trovato anzi una diminuzione di carica, molto più pronunciata di quella da me osservata.

Credo quindi di potere asserire, che, specialmente in certe condizioni di pressione, la ionizzazione prodotta nell'interno della scatola di Faraday dai raggi magnetici, è tale da mascherare profondamente il fenomeno, e rendere molto incerti i risultati delle misure. Per rarefazioni un po' spinte, l'aumento di ionizzazione sembra persistere, ma assai minore.

3. Questi risultati tuttavia, non mi sembrano costituire nessuna obiezione alla ipotesi dei raggi magnetici; giacchè resta intanto assodato che, per convenienti rarefazioni, la carica portata dalle particelle negative diminuisce notevolmente col crescere del campo magnetico — essendo da escludersi, nelle condizioni in cui mi sono posto, che il fenomeno sia dovuto a un aumento di ionizzazione — e inoltre l'aumento di carica, osservato nel caso di deboli rarefazioni, parmi si possa spiegare partendo dalla teoria del Righi.

Infatti, un campo magnetico che agisca longitudinalmente su di un tubo di scarica, produce principalmente due effetti: 1° fa convergere il fascio catodico verso la parete anticatodica, o almeno diminuisce la divergenza del fascio; 2° provoca una emissione di sistemi binari elettrone-ione positivo, che si muovono verso le regioni di minima intensità di campo, finchè, ad una certa distanza dal catodo, essi sono distrutti.

Per il primo di questi effetti, la carica dovrebbe aumentare, per il secondo, diminuire.

Il primo di questi effetti agisce con maggiore intensità per deboli, che per forti rarefazioni, poichè la diffusione del fascio catodico diminuisce di per sè, coll'aumentare della rarefazione; il secondo invece — entro certi limiti — agisce con tanta maggiore intensità, quanto più la rarefazione è spinta, perchè, per rarefazioni deboli i sistemi binari sono distrutti dagli urti, prima di giungere alla scatola di Faraday. È quindi naturale che si abbia, in certi casi un aumento, in certi una diminuzione della carica raccolta.

Pertanto queste esperienze, non solo non sono in contraddizione con la teoria del prof. Righi, ma ricevono anzi da questa teoria una completa spiegazione.

Bisogna anche osservare, che la diminuzione di carica da me osservata, è forse meno grande di quella che è effettivamente prodotta dal campo magnetico, per la formazione dei sistemi binari: e ciò perchè è assai probabile, che molti di tali sistemi, giungendo alla fogliolina di alluminio, si rompano; e che l'elettrone soltanto entri nella scatola di Faraday e rechi il contributo della sua carica.

4. Tolta via la foglia di alluminio, che copriva il foro della scatola protettrice, non mi è stato più possibile osservare un aumento di carica. Credo inutile riportare i risultati delle nuove misure eseguite, poichè mi sembra che basti quello che precede per concludere:

1) la costante diminuzione di carica osservata dal prof. Righi dipende, in certe condizioni di rarefazione, dall'aumento di ionizzazione prodottosi nell'interno della scatola protettrice, aumento che perturba il fenomeno e altera la misura;

2) l'aumento di ionizzazione suddetto, assai forte per deboli rarefazioni, diminuisce col progredire di queste;

3) in quelle condizioni di pressione, che rendono possibile ai sistemi binari costituenti i raggi magnetici, una corsa assai lunga, la diminuzione della carica portata dalle particelle catodiche rimane notevolissima, anche eliminando la anzidetta causa di errore.

Il prof. Righi ha dimostrato che non può invocarsi l'aumento di ionizzazione del mezzo, per spiegare la diminuzione, da lui osservata, della carica dei raggi positivi: queste esperienze credo che dimostrino — in certe condizioni di rarefazione — una cosa analoga, riguardo alla carica portata dalle particelle negative.

Fisica-Chimica. — *Sulle misure di tensione superficiale* (¹).
Nota del dott. R. MAGINI, presentata dal Corrispondente A. BATTELLI.

1. *Influenza dell'aria sulla tensione superficiale dell'acqua.* — Nella Nota precedente (²) ho mostrato che il metodo della massima pressione delle piccole bolle, conduce per l'aria liquida e per l'acqua a risultati che si accordano con quelli ottenuti a mezzo delle onde capillari. Nonostante le grandi precauzioni usate per lo studio dell'acqua, si ebbero per le altezze manometriche delle divergenze assai appariscenti, sebbene corrispondessero — dato l'alto valore della costante capillare — a lievi variazioni percentuali. Da una divergenza massima di 0,7 % dal valor medio avuta per l'acqua distillata nelle migliori condizioni e più *fresca*, si giunse ad un minimo di 0,17 per quella preparata da qualche ora, con una media complessiva del 0,3 %. È questo quanto di meglio possa forse aversi in misure di tensioni superficiali. Basta infatti dare uno sguardo ai lavori eseguiti sull'acqua per vedere che le divergenze sono andate sempre più avvicinandosi al limite suddetto, sia perchè sono stati abbandonati quei metodi che porta-

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica della R. Università di Pisa, diretto dal prof. A. Battelli.

(²) Rendiconti, vol. XIX, ser. V, 2° sem. pag. 184, 1910.

vano i più rilevanti errori di osservazione, sia perchè si sono maggiormente temute e sapute evitare le impurità accidentali che tanto disturbano e rendono penose misure di questo genere. Ma anche al riparo da esse, le divergenze superano spesso l'ordine di grandezza degli errori di osservazione. Molti autori hanno infatti notato questi spontanei cambiamenti della tensione superficiale di vari liquidi.

2. Nelle mie esperienze la massima tendenza a variare fu manifestata dall'acqua distillata, subito dopo la sua preparazione, anche quando, chiuso il vasetto, l'aria esterna non poteva portare impurità e la superficie della bolla si rinnovava automaticamente in seno alla massa liquida. Col metodo delle bolle ci troviamo perciò in condizioni eccezionalmente favorevoli per indagare la causa di tali variazioni costanti; infatti non siamo più in presenza, come nelle ascensioni o con le onde capillari, di una superficie libera che si imbratta per effetto di impurità risalenti dalle pareti del vaso o cedute dall'aria-ambiente.

Rimossa ogni causa di perturbazione da parte del vaso, l'ipotesi più ovvia e più naturale sarebbe di attribuire le variazioni osservate all'azione di impurità provenienti dal gasometro. Ma questo fu riempito di aria già replicatamente filtrata e lavata in acido solforico purissimo e in acqua distillata, e la lentissima corrente gasosa attraversava la lana di vetro inzuppata dello stesso acido prima di giungere al capillare affondato nel liquido. In identiche condizioni nè l'alcool assoluto, nè altri liquidi mostrarono, purchè al riparo dall'umidità, variazioni sensibili per il formarsi delle successive bolle. E nemmeno potrebbe qui invocarsi l'altra questione della maggiore o minore solubilità del vetro nell'acqua, già dibattuta per le elevazioni capillari, perchè nel caso presente i capillari di vetro si comportarono come quelli di platino, secondo risulta dalle misure più innanzi riportate.

Bisogna dunque far posto ad altre ipotesi e supporre che l'aria, anche se *pura*, sia capace di esercitare un'influenza sulla tensione dell'acqua e dei liquidi che si comportano come l'acqua.

3. Su questo punto non può dirsi certamente che manchino ricerche, ma esse non conducono a conclusioni sicure, perchè, se alcune porterebbero ad escludere in modo assoluto qualunque influenza dell'aria, altre, e sono moltissime, provano in modo non dubbio che il contatto dell'aria-ambiente con la superficie fresca di un liquido introduce in questa delle modificazioni notevoli. Però tali ricerche non ci danno poi il modo di separare l'azione dell'aria da quella dell'impurità che l'accompagnano.

Röntgen e Schneider ⁽¹⁾ hanno avuto gli stessi innalzamenti capillari con acqua areata e con acqua priva di aria; se l'aria disciolta nell'acqua

(¹) Röntgen e Schneider, Wied. Ann. 29, 207, 1886.

ne modificasse la tensione superficiale, a 1000 atmosfere di pressione si sarebbe dovute avere lo stesso effetto che con una soluzione di ammoniaca contenente 700 molecole per litro.

E Leduc e Sacerdote ⁽¹⁾ hanno osservato che, facendo il vuoto, l'altrezza di ascensione dell'acqua in sottilissimi capillari non è affatto modificata. Le esperienze di Pockels ⁽²⁾ provano invece che l'acqua potabile conservata in recipienti aperti diminuisce di tensione dopo un tempo più o meno lungo, anche se coperti con lastre di vetro, e che l'acqua distillata presenta variazioni più forti di quella potabile.

Non meno contraddittorie appaiono le esperienze fatte su altri liquidi. Schiff ⁽³⁾ non trovò notevoli differenze per molti composti organici esaminati nell'aria e nel vuoto. Renard e Guye ⁽⁴⁾ ebbero nei due casi una concordanza di $\sim 1\%$ circa, mentre Ramsay e Shields ⁽⁵⁾ avevano avuto divergenze assai forti (1 su 12 per CO_2 , 1 su 21 per C^2H^2), i maggiori valori corrispondendo alle misure nell'aria. Anche le osservazioni compiute sul mercurio provano le rapide variazioni della sua tensione superficiale, che può essere più grande in presenza di alcuni gas che nel vuoto, ma diminuisce col tempo fino a raggiungere il valore trovato in quest'ultimo. Il contatto con l'aria ne imbratta subito la superficie, e la tensione scende da 50 a $40 \pm 0.5 \text{ mm}$ in meno di 30 minuti; dopo qualche giorno e al riparo completo dalle impurità, la diminuzione arriva al 34% .

Delle esperienze citate, solo quella di Röntgen e Schneider appare in assoluto contraria con l'ipotesi dell'influenza esercitata dall'aria. Non si può infatti considerare come probatoria l'altra di Leduc e Sacerdote, se non dimostrando in precedenza che col fare il vuoto l'acqua perde tutta l'aria in essa disciolta. È nota invece la grande difficoltà di preparare del ghiaccio privo di bolle anche da acqua praticamente ritenuta disaerata. Nelle misure di Schiff, in prevalenza eseguite al punto di ebollizione, i liquidi trovavansi in contatto col loro vapore saturo e gli effetti dell'aria dovevano essere assai piccoli. Renard e Guye poi, facendo il loro capillare col benzolo per confronto coi dati di Ramsay e Aston, hanno in realtà misurato le differenze fra il comportamento di ciascun liquido e quello del benzolo nell'aria e nel vuoto.

4. Feci una prima esperienza sommaria sull'acqua distillata, con tutte le cautele indicate e subito dopo la sua preparazione, fissando esattamente il reticolo del catetometro nel momento in cui si formava la prima bolla ed osservando, senza cambiare il liquido come nelle altre misure, la posi-

(1) Leduc e Sacerdote, C. R. 134, 559, 1902.

(2) Pockels, *Druck* Ann. 5, 854, 1902.

(3) Schiff, *Gazz. chim. ital.* 14, 368, 1884.

(4) Renard e Guye, *Jour. de Ch. Phys.* 81, 1907.

(5) Ramsay e Shields, *Phil. Trans.* 184, 647, 1893.

zione del menisco durante la formazione delle successive bolle. Il menisco non tornava più all'altezza di prima e la pressione massima andava diminuendo lentamente dapprima, poi più rapidamente, per tendere infine con grande lentezza verso un valore limite.

Tale esperienza può considerarsi in ogni suo particolare come inversa a quella Leduc e Sacerdote: l'aerazione in luogo del vuoto, l'espulsione dell'acqua dal capillare al posto della elevazione nel medesimo.

Per cogliere quel valore limite ed evitare al tempo stesso gli errori dovuti agli inevitabili cambiamenti di temperatura (il raffreddamento provocato dalla formazione delle bolle producendo per suo conto un aumento della pressione massima) vennero fatte delle miscele nel modo ordinario su acqua interamente aerata e preparata a parte facendola passare, per un certo tempo e con le modalità tenute per il riempimento del gasometro, una corrente di aria purissima attraverso l'acqua distillata contenuta in una grossa bottiglia in cui da anni si conserva il liquido stesso. Invertendo le comunicazioni, si poteva riempire il vasetto per le misure. Dopo un'aerazione sufficiente si ebbero risultati perfettamente costanti: la pressione massima non presentò più variazioni di sorta, a parità di temperatura. Riporto qui alcuni dati numerici, con lo stesso significato che nella Nota precedente.

Con \bar{p}_m indico solo le medie delle osservazioni fatte a diverse temperature comprese in un intervallo di poco più di un grado.

r	t°	\bar{p}	\bar{p}_m	α_1	α_{12}
cm. 0,038181	18,4-19,5	cm. 3,930-3,912	3,920	7,435	7,456
0,034395	19,7-18,5	4,326-4,340	4,333	7,412	7,437
0,032420	17,2-18,6	4,630-4,614	4,621	7,455	7,455
0,024525	17,7-18,3	6,290-6,282	6,286	7,443	7,443
				m. 7,448	

Sospendendo l'aerazione e lasciando il liquido della bottiglia in comunicazione con l'esterno a mezzo dell'altro tubo con lana di vetro, la tensione superficiale andava lentamente aumentando per qualche ora, per riprendere il valore primitivo appena si ristabiliva la corrente gassosa. Dopo un'aerazione prolungata per otto giorni, la tensione rimase immutata. Queste due circostanze permettono di escludere qualunque ipotesi di impurità.

Se si confrontano i suesposti risultati con quelli della Nota precedente, si scorge subito che l'aria pura fa diminuire il valore della tensione superficiale dell'acqua.

Il valore ricavato dai massimi delle singole serie di osservazioni deve perciò considerarsi come il più adatto a rappresentare la costante capillare del liquido. Per esso si ha a 18° :

$$\alpha = 7,512 \frac{\text{erg}}{\text{mm.}} = 73,692 \frac{\text{dine}}{\text{cm.}}, \text{ dopo un primo contatto con aria;}$$

$$\alpha = 7,448 \frac{\text{erg}}{\text{mm.}} = 73,965 \frac{\text{dine}}{\text{cm.}}, \text{ dopo un'aerazione completa.}$$

5. *Ulteriore verifica del metodo di misura.* — Ottenuto in tal modo un liquido a tensione superficiale costante, volli provare anche più ampiamente il metodo di misura operando con molti altri tubi. Potetti così persuadermi che il loro raggio ha ben poca influenza; i capillari di maggior raggio hanno una lieve tendenza a dare valori più grandi, ma non sempre. Sui valori osservati influisce invece moltissimo, ed è naturale, lo spessore dell'orlo, che abbassa sempre la pressione massima, specialmente coi tubi più piccoli. Quasi tutti i capillari che hanno un orlo regolare e tagliente, rispondono bene alle previsioni teoriche e forniscono risultati assai concordanti; ma non è raro il caso che qualcuno di essi conduca — forse per impurità ribelli ad ogni lavaggio — a valori non accettabili con un certo liquido, sebbene vada d'accordo coi rimanenti per un liquido diverso. Ad esempio, un capillare (0,04660) dette costantemente per l'acqua $\alpha_{18} = 7,754$ e fu invece normale con ogni altro liquido; due altri tubetti dello stesso raggio e spessore, lavorati in identiche condizioni, fornirono, 7,495 e 7,391; ma il primo dava delle *piccole* bolle, il secondo delle grandi. Conviene dunque avere più capillari e saggiarli tutti con ogni liquido. Si acquista, del resto, con grande facilità la pratica necessaria a costruirne degli ottimi e rapidamente.

6. *Soluzioni equimolecolari di isomeri.* — Con gli acidi maleico e fumarico, legati dalla nota relazione di stereoisomeria, si fecero delle soluzioni 0,25-normale in alcool a 95 %. Ecco i risultati delle misure:

	r	t°	\bar{p}_m	α	α_{15}
Alcool etilico a 95 % . . cm.	0,038181	15,2-15,5	cm. 1,318	2,476	2,472
	0,015621	14,9	3,159	2,467	
Soluz. acido maleico 0,25 n. "	0,038181	15,2	1,333	2,504	2,502
	0,015621	15,1	3,208	2,499	
Soluz. acido fumarico 0,25 n. "	0,038181	15,3	1,332	2,503	2,501
	0,010621	15	3,208	2,499	

I due isomeri producono la stessa azione. Il tubo 0,015621 è il più piccolo fra tutti quelli adoperati nelle varie misure. A causa di tale piccolezza l'orlo non risultò tagliente quanto negli altri, e quindi i valori forniti furono costantemente più bassi. Adoprando capillari finissimi e contentandosi di misure relative, si possono constatare le più lievi differenze di tensione fra due soluzioni.

7. *Alcool etilico assoluto.* — L'acool rettificato venne prima distillato sulla calce viva e poi sul sodio, e conservato in bottiglia comunicante con l'esterno attraverso tubi essiccatori. Con un semplice dispositivo si poteva riempire di alcool il vasetto di misura, che era circondato da un altro più grande contenente anidride fosforica; entrambi venivano chiusi al solito modo

mediante lastrine di vetro combacianti col capillare, fra loro e con gli orli dei vasi. Usando tali cautele si ebbero valori perfettamente costanti.

r	t°	\bar{p}_m	α_t	$\alpha_{15^{\circ}}$
cm. 0,046600	15	1,050	2,389	2,389
0,034395	16,3	1,258	2,360	2,371
0,023268	15	2,058	2,379	2,379
0,025169	18	1,860	2,348	2,347

$$\alpha_{15^{\circ}} = 2,378 \text{ mgr./mm.} = 23,33 \text{ dine/cm.}$$

8. *Misure a basse temperature.* — È noto che la tensione superficiale aumenta con l'abbassare della temperatura e che la prima è legata alla seconda da una dipendenza lineare della forma $\alpha_t = \alpha_0 (1 - \beta t)$. Per i composti della serie aromatica soprafusi alla temperatura ordinaria la relazione lineare è stata confermata da Feustel⁽¹⁾, il quale ha anche dimostrato che il punto di fusione non presenta alcuna singolarità. Sul comportamento dei liquidi a temperature molto basse non esistono altre ricerche all'infuori di quelle fatte da Ramsay e Shields⁽²⁾ su alcuni composti organici, alla temperatura di ebollizione dell'ossido nitroso ($-89^{\circ},8$).

Le misure sull'alcool etilico vennero perciò estese sino al disotto del suo punto di fusione. Il liquido veniva posto in un'ampia provetta di vetro a pareti sottili, insieme al tubo portante il capillare, ad un agitatore, ad un termometro a pentano e ad un tubo essiccatore. Generalmente la provetta veniva prima adattata in un'altra contenente un agitatore ed etere di petrolio, e poi collocata con questa in un vaso cilindrico di Dewar con finestre laterali. Si versava in esso dell'aria liquida sino ad avere la solidificazione completa dell'alcool.

Il liquido può mantenersi colloso fino a temperature bassissime e passa gradualmente allo stato solido vetroso, raggiunto il quale si rompe con forte scricchiolio per un ulteriore raffreddamento.

In questo momento (-150° circa), secondo Carrara e Coppadoro⁽³⁾, l'alcool assume la forma cristallina. Ciò non è esatto. La massa solida con tutte le sue fenditure ha la stessa apparenza presentata da un bastone di vetro, quando sia stato riscaldato e poi raffreddato rapidamente. Ogni frammento di alcool conserva la sua trasparenza e le fratture provengono solo dalla rapida contrazione avvenuta nella massa di piccolissima conducibilità.

Il passaggio allo stato cristallino avviene invece dopo, a temperatura più alta; le fenditure scompaiono ed il solido diventa bianco opaco e finemente granuloso. La trasformazione non avviene però sempre con le stesse

(¹) Feustel, Drude Ann. 61, 1905.

(²) Loc. cit.

(³) Carrara e Coppadoro, Atti R. Accad. Lincei, vol. IV, ser. V, pag. 331, 1904.

modalità. Con un riscaldamento più rapido o in provette di maggiore lunghezza e minore sezione, la fusione che si inizia nella parte superiore del solido vetroso è anch'essa vetroso; si ottiene così di nuovo un liquido vischioso, che passa allo stato cristallino man mano che raggiunge una temperatura più alta, mentre la rimanente porzione del liquido continua a separare le due forme solide.

Alcune misure furono fatte sul liquido coloso; tutte le altre si fecero invece dopo la fusione cristallina (-112°), usando capillari diversi, con aria e con idrogeno, per temperature ascendenti e discendenti.

I risultati delle varie serie di letture furono assai concordanti; differenze notevoli si ebbero solo verso -100° e intorno al punto di fusione. Si assegnarono i valori di γ , \bar{p} ed α facendo le medie di numerose osservazioni. In fine ad ogni serie si tornò a misurare alla temperatura ambiente la tensione superficiale dell'alcool adoprato, per accertarsi che non fossero intervenute variazioni.

Ecco i risultati direttamente ottenuti col capillare 0,023429, o trovati con altri tubi che davano gli stessi valori, ed a quello riportati mediante la $r\bar{p} = r'\bar{p}'$, che si ricava dalla relazione fondamentale $\alpha = \frac{r\bar{p}}{2} (1 - \frac{2}{3}m - m^2)$, quando i capillari vanno d'accordo ed hanno sensibilmente le stesse dimensioni.

	t°	\bar{p}_m	α_z	t_0	\bar{p}_m	α_z
$r = \text{cm. } 0,023429$	-112	cm. 3,035	3,539	$-30,4$	2,358	2,747
	-103	2,942	3,430	-25	2,319	2,701
	-97	2,910	3,392	$-19,6$	2,286	2,662
	-89	2,828	3,297	-13	2,234	2,602
	-80	2,776	3,230	$-8,4$	2,192	2,553
	$-75,4$	2,722	3,172	$-6,5$	2,174	2,532
	$-69,7$	2,680	3,123	-3	2,150	2,503
	-62	2,608	3,039	0	2,134	2,485
	-57	2,576	3,002	5	2,098	2,443
	-52	2,535	2,954	11	2,062	2,401
	-40	2,435	2,837	16	2,022	2,354
	-36	2,399	2,795	18	2,012	2,342

Rappresentando graficamente questi risultati, si ottiene un diagramma rettilineo. I valori osservati per il liquido vischioso a temperature più basse di -112 sembrano situati su quella stessa retta. Per questa parte però occorrono ulteriori ricerche, che formeranno argomento di una prossima Nota.

9. Concludendo, possiamo dire che:

L'aria, anche se pura, produce una diminuzione nella tensione superficiale dell'acqua, almeno dell'1 per cento;

le soluzioni equimolecolari dei due stereoisomeri esaminati presentano la stessa tensione superficiale;

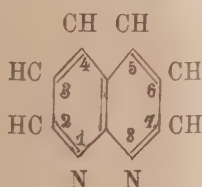
la tensione superficiale dell'alcool assoluto è una funzione lineare della temperatura fino al suo punto di fusione, e tutte le misure su questo liquido possono farsi all'aria libera purchè si adottino le cautele necessarie per impedire l'azione dell'umidità.

Chimica. — *Eterificazione degli isoxazoloni con il diazometano*. Nota dei dott. E. OLIVERI-MANDALÀ e A. COPPOLA, presentata dal Corrispondente A. PERATONER.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sintesi di derivati della 1.8-naftiridina dall' α -ammino-piridina*. Nota dei dott. F. CARLO PALAZZO e ASTORRE TAMBURINI, presentata dal Corrispondente A. PERATONER.

Nella presente Nota riferiremo brevemente alcune reazioni d'indole generale dell' α -ammino-piridina e di alcuni suoi acil-derivati, le quali da più lati ci sembrano degne di attenzione. Esse pongono in singolare rilievo il carattere sostanzialmente aromatico dell'ammina, carattere messo in dubbio da qualche autore, e costituiscono d'altronde un processo sintetico per giungere a composti contenenti due anelli piridici fra loro saldati in α,β , derivati cioè di quella base, tuttora ipotetica, per la quale Reissert ⁽¹⁾ ha proposto, come si sa, il nome di 1.8-naftiridina:



Finora i derivati più prossimi di questo nucleo erano costituiti, anzitutto, da un prodotto completamente idrogenato, la ottoidro-1.8.naftiridina di Reissert ⁽²⁾, e, in secondo luogo, da associazioni, anche esse del resto idrogenate, del nucleo suddetto con nuclei benzolici, dalle *naftinoline*, parimenti di Reissert ⁽³⁾. Tanto queste che la ottoidro-naftiridina suddetta sono

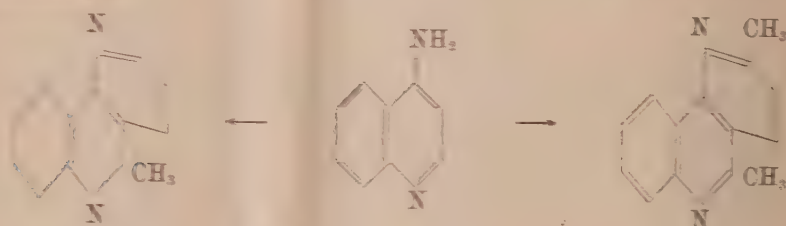
⁽¹⁾ Berichte, 26, 2187 (1893).

⁽²⁾ Loc. cit., e Berichte, 27, 979 (1894).

⁽³⁾ Berichte, 27, 2244 (1894).

ottenute per condensazione interna di acidi amidati, e non è conosciuta ancora una sola sintesi, la quale metta fra i derivati piridici e i derivati, più o meno prossimi, della naftiridina, le stesse relazioni *possibili* che corrono, per es., fra i derivati del benzolo e quelli della chinolina.

Fra le numerose vie che, teoricamente, condurrebbero a derivati della 1,8-naftiridina è da menzionarsi, come una delle più dirette, quella seguita da Markwald, l'applicazione cioè, all' α -ammino-piridina, rispettivamente, delle sintesi di Skraup e di Doebner-Miller (*). Questo tentativo (che Markwald ha anche esteso alla γ -ammino-piridina) mostrava una certa probabilità di successo, inquantochè con le sintesi ora citate si riesce infatti, in altri casi, a chiudere un nucleo piridico su di un altro. Così, dalla γ -ammino-metil-piridina, Markwald ha ottenuto, con la reazione di Skraup, l' α -metil- γ -cino-chinolina, e, con la reazione di Doebner-Miller, l' $\alpha\alpha'$ -dimetil- γ -chino-chinolina (**):



Tuttavia, nel caso dell' α - (e anche della γ -) ammino-piridina, le due sintesi in discorso non si compiono affatto (*). Ed a questo proposito è anzi curioso notare che mentre Markwald non vede una ragione teoretica per cui l' α -ammino-piridina non sia atta alla reazione che egli brevemente chiama « *Pyridinabagerung* », rileva immediatamente che il gruppo amidico di questa sostanza (e dell'isomero del gruppo NH_2 , in γ) mostra anche sotto altro aspetto un contegno completamente diverso da quello delle basi aromatiche. Non si comprende difatti a quale altro aspetto intenda riferirsi l'Autore, ed in ogni caso è oscuro perchè questa divergenza da lui rilevata non possa servire allora a spiegare il contegno negativo della stessa base proprio nelle esperienze dirette alla sintesi di una naftiridina coi metodi di Skraup o di Doebner-Miller.

Più recentemente, H. Meyer (**) ha riscontrato difatti nell' α - e nella

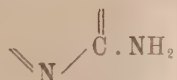
(*) Annalen, 279, 17 (1894).

(**) Ibidem, 20-22.

* Anche l' α -ammino-piridina con il carbonio in derivato chin-chinolina, sembra trattarsi che i due intermedi non siano paragonabili, ma invece di natura affatto diversa. Secondo Markwald l'indifferenza dell' α -ammino-piridina potrebbe mettersi in relazione con la struttura del nucleo chinolico, mentre nel caso dell' α - e della γ -ammino-piridina non si vede alcuna ragione teoretica perchè le dette reazioni falliscano.

(*) Monatshefte, 26, 1303 (1905).

γ -ammino-piridina, dal punto di vista della loro basicità, una interessante anomalia, dalla quale apparirebbe che il loro gruppo amminico sia in realtà spogliato (« beraubt ») del carattere aromatico. Tanto l'azoto del nucleo piridico, quanto il gruppo amminico, considerati in teoria, appaiono capaci di addizionare, ognuno per conto suo, una molecola di idracido alogenico. Pur-tuttavia l'esperienza dimostra che ciò si verifica soltanto per gli ammino-derivati della serie β , e non vi è invece un solo derivato della serie α o γ che sia in grado di addizionare più di una molecola di idracido. Verso gli acidi minerali il gruppo



dell'orto-ammino-piridina, e quello, analogo, della para-ammino-piridina, si comportano dunque, osserva l'Autore, come un sol tutto (« wie eine einzige einheitliche Gruppe »), cosicchè le due sostanze mostrano solo il contegno di altrettante basi mono-acide. E' a questo proposito egli svolge delle vedute sulle influenze steriche, chiamando gruppi atomici coniugati quelli in cui, appunto come nelle ammino-piridine in questione, si fanno sentire simili influenze. Queste si manifestano peraltro, secondo H. Meyer, anche nel contegno dei detti composti alla diazotazione: i derivati della serie β si lasciano regolarmente diazotare e copulare in azo-composti; e gli ammino-gruppi in α e γ si comportano, invece, da radicali alifatici estremamente resistenti. Gli α - ed i γ -ammino-derivati non sono diazotabili, e se una reazione con acido nitroso viene forzosamente prodotta, essi vengono trasformati senz'altro in piridoni, senza formazione intermedia di diazo-corpi.

Ma che queste anomalie, venute in luce posteriormente ai tentativi di sintesi suddetti, possano rendere conto dell'insuccesso di questi tentativi, non si può nemmeno affermare. Malgrado esse, non è tuttavia perduta nell' α -ammino-piridina l'attitudine a condensarsi con le aldeidi, per es. con l'aldeide salicilica e con l'aldeide p. nitro-benzoica (¹), e ciò ha la sua importanza se si considera che nelle sintesi di Skraup e di Doebner-Miller si tratta, innanzi tutto, appunto di una condensazione del gruppo amminico con quello aldeidico.

D'altra parte, anche di fronte ai mezzi di acilazione, l' α -ammino-piridina mostra un contegno tutt'altro che divergente da quello delle basi aromatiche: così, l'acetil-derivato si ottiene facendo bollire la base con anidride acetica soltanto per pochi minuti (²), e il benzoil-derivato si ottiene tanto per fusione della base con anidride benzoica (¹), quanto anche in soluzione

(¹) Berichte, 32, 1001 (1899).

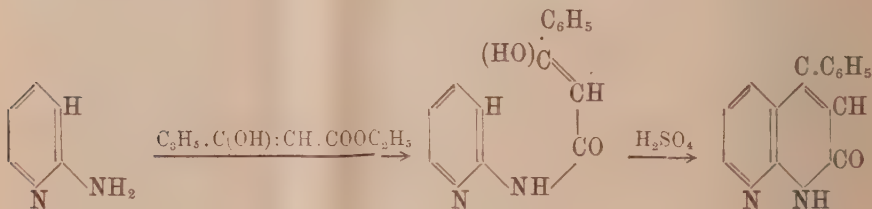
(²) Arch. d. Ph. 240, 349 (1902).

(³) Ibidem, pag. 350.

acquosa col metodo Schotten-Baumann ⁽¹⁾. L' α -ammino-piridina reagisce pure con la massima facilità con l'etere clorocarbonico ⁽²⁾, ed in tal caso, anzi, il fatto che assieme coll' α -piridil-uretano $C_5H_4N.NH.CO.OCH_3$ formasi anche $\alpha\alpha'$ -dipiridil-urea $C_5H_4N.NH.CO.NH.NC_5H_4$, mostra che il gruppo ammidico della base entra in reazione col gruppo carbossietile degli eteri altrettanto facilmente che con le anidridi e con i cloruri degli acidi.

Avuto riguardo a tutto ciò, e considerando altresì, che fra le reazioni sintetiche che conducono dalle ammine aromatiche ai derivati della chinolina, quelle d'indole così generale, di Knorr, delle ossi-chinoline, esordiscono in sostanza da una particolare acilazione delle dette ammine, con gli eteri acilacetici ⁽³⁾, abbiamo pensato che non fosse preclusa ogni via per giungere dall' α -ammino-piridina a derivati dell'1.8. naftiridina; ed in questo intento abbiamo cominciato dall'esaminare il contegno di quella base rispetto agli eteri acetacetico e benzoil-acetico.

Anticipiamo subito che tale contegno non potrebbe meglio coincidere con quello osservato da L. Knorr per numerose ammine aromatiche (anilina, metil-anilina, o. toluidina, p. toluidina). L' α -ammino-piridina si lascia infatti facilmente acilare anche dagli eteri chetonici suddetti, e i derivati così ottenuti mostrano la maggiore analogia con i corrispondenti derivati dell'anilina, principalmente per il fatto che, mediante acido solforico, si lasciano anch'essi disidratare, richiudendosi in questo caso la catena laterale, crotonica, sul nucleo piridico:



Noi crediamo per ciò interessante estendere queste nostre ricerche ai prodotti biciclici del tipo ora cennato, dai quali — come ne convincono ragioni di analogia — non dovrà essere difficile ottenere delle basi esenti di ossigeno, e in definitiva la 1.8. naftiridina. E tali ricerche ci proponiamo d'intraprendere non appena avremo preparato un'adeguata quantità dell'ammina di partenza, tuttora, purtroppo, poco accessibile.

⁽¹⁾ Berichte, 26, 2189 (1893).

⁽²⁾ Camps, loc. cit. pag. 350.

⁽³⁾ Berichte, 17, 540 (1884); Annalen, 236, 69; 245, 357 (1886-88).

PARTE SPERIMENTALE.

1. *Preparazione dell' α -ammino-piridina.* — Questa interessante ammina della serie piridica è stata ottenuta da diversi sperimentatori, ma sempre con procedimenti speciali che non hanno riscontro nel metodo classico per la maggior parte delle ammine aromatiche. Primo a descriverla, nel 1893, è stato Markwald ⁽¹⁾ che la ottenne per distillazione dell'acido ammido-nicotico; due anni dopo, essa è stata ottenuta da A. Philips ⁽²⁾ da un derivato chinolinico, e da H. Meyer ⁽³⁾ dall'acido picolico; e finalmente, nel 1899, essa è stata ottenuta ancora per una nuova via da O. Fischer ⁽⁴⁾, partendo cioè da N. alchil-piridoni. Tutti indistintamente questi processi sono lunghi, o richiedono un materiale di partenza alquanto costoso, e questa può essere forse una ragione per cui l' α -ammino-piridina — se si eccettuano i tentativi di Markwald — non è stata adoperata a scopi sintetici.

Da parte nostra abbiamo preferito prepararla con la sintesi indicata da Philips, la quale, pure implicando una serie anche più lunga di reazioni ⁽⁵⁾, offre il vantaggio che il materiale di partenza, l'acido chinolinico, può procurarsi (sufficientemente puro per le trasformazioni che deve subire) facilmente, ossidando con acido nitrico ⁽⁶⁾ un composto chinolinico di sintesi che si trova in commercio come sostanza colorante, lo « Alizarin-indigblau ». Ci sia permesso a questo proposito ringraziare pubblicamente la Fabbrica Badense di anilina e soda, la quale, per gentile intercessione del sig. prof. Peratoner, ci fornì gratuitamente parecchi chili di un bleu d'alizarina contenente ancora molto meno ceneri del prodotto commerciale, e specialmente adatto alla preparazione di acido chinolinico.

2. *Reazione con l'etere acetacetico.* — Il modo di operare che nei nostri svariati tentativi ci ha fornito il rendimento meno scarso è stato il seguente. Gr. 2 di α -ammino-piridina pura (p. eb. 210°, p. f. 56°) vengono sciolti in gr. 2,75 (1 mol.) di etere acetacetico puro, e la soluzione viene mantenuta, per un'ora e mezza, in tubo chiuso, a 120-125°. Scacciatone indi l'alcool per breve riscaldamento in capsula piatta su bagnomaria bollente, si

⁽¹⁾ Berichte, 26, 2189 (1893).

⁽²⁾ Annalen, 288, 253 (1895); vedi anche Berichte, 27, 839 (1894).

⁽³⁾ Monatshefte, 15, 164 (1895).

⁽⁴⁾ Berichte, 32, 1297 (1899).

⁽⁵⁾ Dall'acido chinolinico si prepara anzitutto l'anidride per ebollizione con anidride acetica. Da essa, per azione successiva di ammoniaca gassosa (in soluzione benzoica), e di anidride solforosa (in soluzione acquosa), si giunge a l'acido chinolammico. Questo viene sottoposto alla reazione di Hofmann, e l'acido ammido-nicotico così ottenuto viene infine distillato.

⁽⁶⁾ Annalen, 276, 33 (1893); 288, 254 (1895).

raffredda bene il liquido di reazione con sale e neve, e, stropicciandolo fortemente con una bacchettina di vetro, se ne fa cristallizzare il prodotto. La densa poltiglia così ottenuta viene distesa (rapidamente, acciocchè il prodotto non si ridiscioglia nell'acqua madre) in strati sottili sopra lastre porose, e in tal modo il prodotto di reazione rimane quasi del tutto esente di olio, perfettamente bianco, e di splendore serico. Il rendimento è l'8 %, circa del teorico, ottenendosi per lo più gr. 0,3 di prodotto da 2 grammi di base.

La depurazione ulteriore del prodotto grezzo si pratica nel miglior modo cristallizzandolo da un miscuglio di 3 vol. di etere petrolico e 2 vol. di benzolo. Si ottengono allora fini aghi bianchi, splendenti, che verso 110° si rammolliscono, per fondere, nettamente, a 113°. Una determinazione di azoto su questo prodotto ci ha mostrato che esso è, di fatti, il derivato N.acetacetilico dell' α -ammino-piridina:

gr. 0,1486 di sostanza fornirono cme. 21,1 di azoto, misurati a 21°, a 752 mm.

N° %: trovato 15,98; calcolato per $(C_5H_4N)NH.CO.CH:C(OH).CH_3$ 15,73.

In armonia con ciò, il prodotto mostra, in fatto di solubilità, un contegno amfotero, e mentre è scarsamente solubile in acqua fredda, vi si scioglie bene, e immediatamente, non solo per aggiunta di un acido minerale, ma ancora per aggiunta di alcali. In soluzione acquosa-alcoolica, esso dà poi, appunto come derivato dell'etere ossi-crotonico, un precipitato verdastro con acetato ramico leggermente ammoniacale, e un'intensa colorazione rosso-violetta col cloruro ferrico. Infine è notevole che, tanto per le condizioni in cui il prodotto si forma dall'ammino-piridina, quanto per i caratteri menzionati, ed ancora per la solubilità nei vari solventi, esso presenta la maggiore analogia con l'N.acetacetil-derivato dell'anilina.

3. *Reazione con l'etere benzoil-acetico.* — In modo affatto analogo a quello testè descritto si verifica anche la reazione dell' α -ammino-piridina col benzoil-acetato di etile. Siamo partiti anche in questo caso da 2 gr. di base alla volta, ed abbiamo riscaldato ugualmente a 120-125° per la durata di un'ora e mezza, impiegando una sola molecola di etere benzoil-acetico. L'isolamento del prodotto grezzo di reazione avviene poi nel medesimo modo sopra indicato; il rendimento tuttavia è un po' migliore che nel caso dell'etere acetacetico, cioè, il 12 %, circa del teorico, ottenendosi in media da 2 gr. di base gr. 0,6 di prodotto.

Anche la depurazione di questo benzoil-acetil-derivato si pratica nel miglior modo cristallizzandolo da un miscuglio di etere petrolico (3 vol.) e benzolo (2 vol.). Si ottengono allora fini aghi bianchi, splendenti, che fondono a 110° (rammollendosi pochi gradi prima, a 106°), e che sono molto simili nell'aspetto al derivato dell'etere acetacetico.

Gr. 0.1779 di sostanza fornirono cmc. 18,5 di azoto, misurati a 20° e a 758 mm.

N°_o: trovato 11.85; calcolato per $(C_5H_4N)NH \cdot CO \cdot CH : C(OH) \cdot C_5H_5$ 11,66.

La benzoilacetil- α -ammino-piridina, per i caratteri di solubilità e per il suo contegno amfotero, di base e di acido, è del tutto simile al derivato acetacetilico, e presenta anche una notevole analogia con la benzoilacetil-anilina. In soluzione alcoolica, dà col cloruro ferrico una colorazione violetta molto intensa.

4. *Azione dell'acido solforico concentrato sulla benzoil-acetil-ammino-piridina.* — Anche nelle esperienze dirette alla disidratazione di questo acil-derivato ci siamo lasciati guidare dalla sua analogia con il corrispondente derivato dell'anilina, e abbiamo adottato per ciò una tecnica molto simile a quella indicata da Knorr. Il nostro modo di operare è stato per lo più il seguente:

Abbiamo sciolto gr. 0,3 dell'acil-derivato in 1 cmc. di acido solforico, ed abbiamo mantenuto la soluzione in stufa a 100°, per la durata di 20-25 minuti. Dopo 5-10 minuti di riscaldamento, si inizia costantemente, una moderata effervescenza, che cessa però nel termine sopra indicato. Si sospende allora di riscaldare, e, dopo raffreddamento, il liquido acido (che ha per lo più colorito giallo-bruno e odore di benzaldeide) viene diluito con 10 cmc. di acqua e neutralizzato esattamente con idrato sodico. Con ciò la maggior parte del prodotto di reazione si precipita subito sotto forma di fiocchi bianchi leggeri. In generale abbiamo preferito poi aggiungere al liquido ancora altro alcali, onde conseguire il massimo rendimento in prodotto basico; ma siamo sempre, a bella posta, passati per il punto neutro, onde poter saggiare il liquido col cloruro ferrico e assicurarci se in esso fosse, oppure no, rimasto prodotto di partenza inalterato. Nelle condizioni indicate noi potemmo osservare che ciò non si verifica mai, ed anzi il rendimento scarso indica piuttosto che la reazione dell'acido solforico va al di là. Non è improbabile che anche in questo caso, come in quello p. es. studiato da Knorr, della benzoil-acetil-anilina, si abbia la formazione di un solfo-acido (solubile).

Operando nel modo descritto, abbiamo ricavato così, con 6 preparazioni analoghe, da gr. 0.3 di acil-derivato alla volta (la quantità, cioè, che praticamente si ottiene da 1 gr. di ammino-piridina), gr. 0.36 di prodotto grezzo. Questo, cristallizzato dall'alcool metilico, forma magnifici aghi bianchi di splendore sericeo, che fondono a 150°, rammollendosi solo qualche grado prima.

Una determinazione di azoto su questo prodotto ci ha mostrato che esso rappresenta difatti la ossi-naftiridina attesa:

Gr. 0.1571 di sostanza fornirono cmc. 17.8 di azoto, misurati a 21° e a 756 mm.

N°_o: trovato 19.82; calcolato per $C_{14}H_{10}N_2O$, 12.61

In ammonia con questo risultato analitico sta il contegno del nuovo prodotto. Differentemente dall'acil-derivato di partenza, esso possiede proprietà soltanto basiche: insolubile a freddo nell'acqua, si scioglie solo per aggiunta di acidi minerali, e viene riprecipitato dagli alcali. Da ciò si vede dunque che l'azione dell'acido solforico ha eliminato dal composto acilico, sotto forma di acqua, appunto l'ossidrile a cui esso doveva le sue proprietà fenoliche. Difatti manca pure completamente la reazione cromatica col cloruro ferrico.

La fenil-ossi-naftiridina suddetta dà un cloroplatinato.

5. *Azione dell'acido solforico sull'acil- α -ammino-piridina*. — Analogamente al derivato benzoil-acetilico si comporta anche quello ottenuto con l'etere acetacetico: soltanto, la scarsa quantità di N. acetacetil-ammino-piridina che era a nostra disposizione non ci ha permesso altro all'infuori di trovare le condizioni in cui la disidratazione certamente si compie. Gr. 0.25 del derivato in parola furono sciolti in 1 cme. di acido solforico concentrato, e la soluzione venne portata in stufa a 100°. Dopo 5-10 minuti di riscaldamento la soluzione mostrava un moderato sviluppo di bollicine gassose, ed aveva assunto un colorito giallo-paglierino. La mantenemmo allora in stufa finchè la lieve effervescenza fu scomparsa (in tutto 30 minuti), e, dopo raffreddamento, la diluimmo anzitutto con 10 cme. d'acqua. Avendo *neutralizzato* allora con idrato sodico una parte della soluzione, potemmo facilmente constatare che essa era ancora *senza* neppure traccia della sostanza azotata *piridinica*, dappoichè non si colorava menomamente per aggiunta di cloruro ferrico.

Allo scopo di isolare il prodotto basico, probabilmente formatosi per disidratazione, dopo aver accertato che per ulteriore aggiunta di alcali al liquido neutro non si produceva precipitato di sorta (a differenza di quanto abbiamo descritto nel caso della benzoilacetil-ammino-piridina), eliminammo dalla soluzione acida l'acido solforico con la quantità necessaria d'acqua di barite, e svaporammo il filtrato a bagno-maria. Si ottenne un lieve residuo, minuti cristalli aghiformi costituiti da una sostanza azotata diversa da quella di partenza. Noi potemmo accertarci di tale diversità cristallizzando il detto residuo da 1/2 cme. di alcool, e saggiando con cloruro ferrico la soluzione acquosa del prodotto così depurato: non si produsse alcuna colorazione.

Ulteriori saggi non potemmo fare, epperò ci proponiamo di riprendere questa ricerca non appena potremo disporre di una sufficiente quantità di prodotto N. acetacetilico.

Da ultimo facciamo rilevare che anche la β - e la γ -ammino-piridina reagiscono molto facilmente (con sviluppo di calore) con l'anidride acetica e con l'etere cloro-carbonico (*), e da ciò è evidente la possibilità di applicare la sintesi sopra descritta egualmente ai detti isomeri. Uno di noi (**) è attualmente occupato con la preparazione di questi, e in una prossima Nota riferirà sui tentativi di sintesi che si propone di fare con essi.

(*) Cfr. Camps, loc. cit. pagg. 355, 363, 364.

(**) Palazzo.

Chimica. — *Il sistema ternario argento-stagno-piombo*. Nota di N. PARRAVANO, presentata dal Socio G. PATERNÒ.

Mineralogia. — *Appunti mineralogici sulla miniera di Calabona (Alghero)*. Nota del dott. AURELIO SERRA, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Tecnica mineralogica. — *Sulla viscosità dei liquidi per la separazione meccanica dei minerali*. Nota dell'ing. ENRICO CLERICI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

La facilità e la speditezza con la quale si possono separare i singoli elementi di una miscela sabbiosa o polverulenta di minerali mediante la immersione entro liquidi di densità prestabilita, dipendono da varie circostanze. Queste, nel caso di granuli presso a poco isodiametrici, si possono dedurre dalla nota formola di Stokes che esprime la velocità con la quale una sfera si muove in una massa liquida indefinita per la sola azione della gravità.

Posto a il raggio della sfera, ϱ la sua densità, δ la densità del liquido e η la sua viscosità, g l'accelerazione della gravità: la velocità v , allorché dopo un certo tempo dall'inizio del moto, è divenuta costante, sarà:

$$v = \frac{2}{9} a^2 g \frac{(\varrho - \delta)}{\eta}$$

Da questa relazione si scorge come la separazione debba procedere più lenta e difficile quanto più piccola è la differenza fra la densità del minerale e quella del liquido, ed in grado più elevato quanto più piccoli sono i singoli granuli.

La natura del liquido impiegato influisce anche per la sua fluidità (ossia l'inverso della viscosità) che, in questo caso, si risolve in una maggiore o minore attitudine delle particelle liquide a scostarsi per lasciare il passo ai singoli minerali che cadono al fondo e potrà, con opportuna scelta, compensare, almeno in parte, gli inconvenienti derivanti o dalla poca differenza di densità fra liquido e minerali o dalla piccolezza di questi.

Però ho creduto utile istituire alcune esperienze per conoscere il coefficiente di viscosità dei liquidi destinati alla separazione di minerali, specialmente poi per porre a confronto i liquidi da me proposti ⁽¹⁾ con quelli anteriormente usati.

Mi sono servito di un viscosimetro formato con una comune buretta da 10 cm³, graduata a decimi, alla cui estremità inferiore venne saldato verticalmente un tubo cannello di piccolo diametro. Riempita di liquido la buretta si cominciò il tempo necessario all'efflusso della quantità di liquido compresa fra il tratto 0 ed il tratto 10, oppure un altro intermedio.

Detto R il raggio del cannello, L la sua lunghezza, A l'area della sezione trasversa della buretta, ρ l'altezza della colonna di liquido, δ ed η la densità e la viscosità del medesimo, la portata dQ corrispondente al tempo dT sarà, applicando le leggi di Poiseuille:

$$dQ = A dx = \frac{\pi R^4 g \delta}{8 \eta L} x dT$$

ossia:

$$dT = \frac{8 \eta AL}{\pi R^4 g \delta} \frac{dx}{x}$$

da cui:

$$T = \frac{8 \eta AL}{\pi R^4 g \delta} (\log_e x_0 - \log_e x_{10})$$

$$\eta = \frac{\pi R^4 g \delta T}{8 AL (\log_e x_0 - \log_e x_{10})} \quad [C. G. S.]$$

Avevo scelto un cannello con R piuttosto grande, sia per rendere più spedite le determinazioni, sia perchè in esperienze preliminari con tubo molto stretto l'efflusso era spesso irregolare per l'arresto di qualche impurità dovuta specialmente a peluzzi staccatisi dai filtri sui quali alcuni liquidi esercitano forte azione mercerizzante: ma essendo l'efflusso forse troppo rapido nel caso dei liquidi molto fluidi, ho ripetuto alcune determinazioni servendomi di un altro viscosimetro formato con una buretta da 5 cm³, ed un cannello con R molto più piccolo.

Quasi tutte le determinazioni furono fatte alla temperatura di 18.°5. La densità fu presa colla boccetta alla temperatura dell'esperienza, ma riferendola all'acqua a 4°.

Il valore di R fu ottenuto dalla sezione media del cannello determinata per pesata: così pure i volumi delle burette furono controllati per pesata

⁽¹⁾ Clerici E., *Preparazione di liquidi per la separazione dei minerali*. Rend. R. Accad. dei Lincei, vol. XVI, 1907.

e corretti e da questi fu calcolata la sezione media A . Le lunghezze furono lette per una volta tanto al catetometro (1).

Nel calcolo di η fu introdotta la correzione per la capillarità e quella per la forza viva (2), la quale agisce come una pressione diminuente quella motrice ed equivale ad una altezza h di liquido data dalla formula:

$$h = \frac{V^2}{r^2 R^2 g} \cdot \frac{\delta}{T}$$

in cui V è il volume di liquido erogato.

Malgrado queste cure intendo di dare ai risultati carattere qualitativo in causa dell'incertezza sulla vera temperatura la cui misura avrebbe richiesto minuziose precauzioni inadeguate allo scopo della ricerca.

Interessava peraltro assicurarsi che la legge delle pressioni fosse sempre soddisfatta ed inoltre verificare che per un liquido di viscosità nota, per esempio l'acqua, risultasse dal calcolo coi dati delle esperienze un valore di η dell'ordine di quello già acquisito: e ciò appare dagli esempi seguenti:

	δ	valore trovato per $\frac{T_{10}A_5(\log x_5' - \log x_5')}{T_5A_{10}(\log x_5 - \log x_{10})}$ che dovrebbe essere = 1 (3)
Alcool	0,7932	1,00076
Acqua	0,0985	0,99941
Bromomercurato di bario . . .	2,5029	1,00186
Formiato di tallio	3,0770	1,00034
Ioduro di metilene	3,3207	1,00819
Formiato malonato di tallio . .	4,0184	1,00554

Valore di η per l'acqua
calcolato col polinomio
di Poiseuille
0,01779 δ

trovato

$$1 + 0,0336793t + 0,0002209936t^2$$

0,0104572

Viscosimetro grande 0,0107518

Id. piccolo 0,0104711

(1) L'estremità inferiore del cannello deve essere esattamente nel liquido contenuto in un recipiente sufficientemente largo affinché sia trascurabile l'innalzamento del livello in esso per il liquido erogato. Ciò non è possibile quando si dispone di una quantità di liquido limitata. In questo caso si praticamente molto comodo di applicare all'estremità del cannello una strisciolina pendente di carta da filtro la quale favorisce la formazione delle gocce.

Quando l'efflusso avviene a gocce il tempo T' per l'erogazione di una stessa quantità di liquido è maggiore del T corrispondente al caso dell'affioramento o della striscia. Esempi ($t = 14^\circ \frac{2}{4} - 15^\circ$)

	δ	$\frac{T}{T'}$
Acqua	0,999	0,977
Bromomercurato di bario	2,955	0,980
Formiato malonato di tallio	4,073	0,982

(2) Brillouin M., *Leçons sur la viscosité des liquides et des gaz*. Paris, 1907.

(3) A_5 , A_{10} sono le sezioni medie fra i tratti 0—5 e 0—10 della buretta. Le altezze x sono già corrette della capillarità e della forza viva.

I liquidi che ho sperimentato sono i seguenti:

1. Liquido di Senstadt ⁽¹⁾, più noto col nome di Thoulet, a base di iodomercurato di potassio.
2. Liquido di Duboin al iodomercurato di sodio ⁽²⁾.
3. Lo stesso diluito con alcool etilico.
4. Liquido di Rohrbach al iodomercurato di bario.
5. Liquido di Klein al borotungstato di cadmio ⁽³⁾.
6. Liquido di Brauns o ioduro di metilene.
7. Liquido di Muthmann o tetrabromuro di acetilene.
8. Liquido di Reegrs o soluzione di tetraioduro di stagno in tribromuro di arsenico.
9. Bromoformio.
10. Liquido Clerici al bromomercurato di bario ⁽⁴⁾.
11. Liquido Clerici al formiato di tallio.
12. Liquido al malonato di tallio.
13. Liquido al formiato e glicolato di tallio.
14. Liquido Clerici al formiato e malonato di tallio.
15. Liquido al bromomercurato di sodio ⁽⁵⁾.
16. Liquido al bromomercurato di ammonio ⁽⁶⁾.

I risultati reali sono stati riuniti in prospetto grafico portando per ascisse le densità e per ordinate, anziché i singoli valori di η , i quozienti di questi per il corrispondente valore trovato per l'acqua con lo stesso apparecchio e nelle stesse condizioni. Questo prospetto è riprodotto impiecolito nella unita figura, nella quale i numeri di richiamo sono quelli dell'elenco precedente.

Di tutti i liquidi esaminati quello di Klein al borotungstato di cadmio ha la più elevata viscosità: segue poi quello di Duboin e quello di Rohrbach.

Alla densità 2.88 il minor valore di η è dato dal bromoformio: seguono in ordine crescente il formiato di tallio, il formiato malonato di tallio, il liquido di Thoulet ed il bromomercurato di bario.

Il liquido al bromomercurato di bario da me proposto in sostituzione a quello di Thoulet ne ha sempre viscosità maggiore e, a densità uguali, il

⁽¹⁾ Senstadt E., *Note on a new method of taking specific gravities, adapted for chemical uses*, *Chemical News and Journ. of phys. science*, 1874, XXIX, n. 747.

⁽²⁾ Dosi: 230 gr. ioduro di sodio e 420 gr. ioduro mercurico.

⁽³⁾ Acquistato da Kahlbaum e Schindler, con perossido d'idrogeno (perhydrol Merck) perchè divenuto turchino intenso.

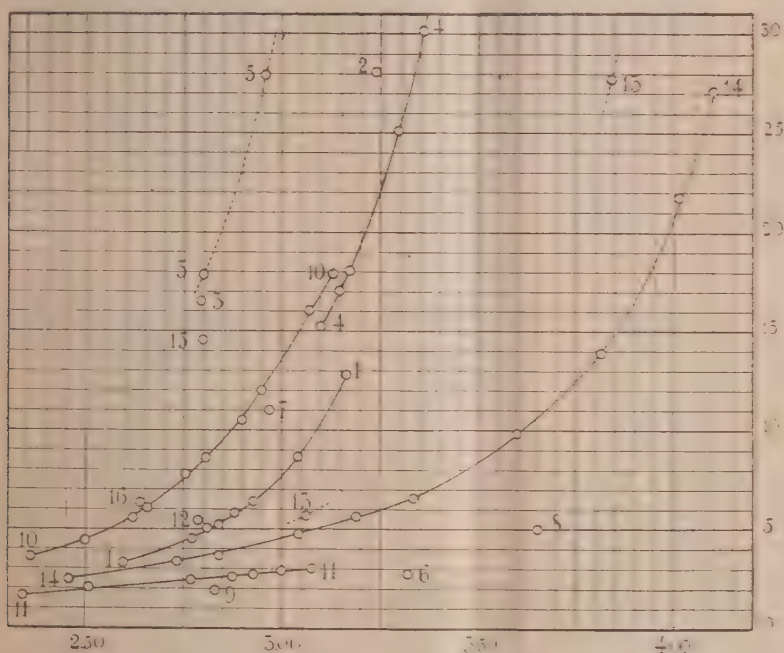
⁽⁴⁾ Dosi: 200 gr. bromuro di bario cristallizzato e 300 gr. bromuro mercurico.

⁽⁵⁾ Dosi: 206 gr. bromuro di sodio e 360 gr. bromuro mercurico.

⁽⁶⁾ Dosi: 104 gr. bromuro d'ammonio e 364 gr. bromuro mercurico. Questa soluzione è la precedente, fatta preparare per la ricerca di un liquido di basso prezzo per il trattamento delle sabbie quarzose.

rapporto della loro viscosità varia tra 1,60 e 1,76: nondimeno presenta il vantaggio del basso prezzo e della inalterabilità.

La soluzione del formiato di tallio, pure da me proposta, è fra tutte le soluzioni la più fluida: alla massima densità la sua viscosità è un terzo, ed anche meno, di quella del liquido di Thoulet e quindi si presta meglio di ogni altra alla separazione di polveri finissime.



La soluzione del malonato di tallio alla densità 2,78 è circa doppia di quella del formiato di tallio; mentre quella della soluzione formata con parti eguali di formiato e di malonato, ben inteso alla stessa densità, è minore della loro media.

Il liquido a base di tribromuro d'arsenico e tetraioduro di stagno, che il Retgers dopo pazienti ricerche propose come quello che era dotato della più elevata densità ⁽¹⁾, avrebbe viscosità piuttosto bassa, ma esso è di uso

⁽¹⁾ Il Retgers scriveva: «Ja, fast scheint es, als ob wirklich eine physikalische Grenze für die Dichte von Flüssigkeiten (bei gewöhnlicher Temperatur) bestände, indem es nicht möglich scheint, über 3,7-3,8 hinaus zu kommen und man jede Hoffnung, eine Flüssigkeit von über 4,0 zu erhalten, fast sicher aufgeben kann (Neues Jarb., 1895, I, pag. 28: vedasi pure Zeitschr. für Phys. Chemie, 1893, II, pag. 344).

Con formiato e malonato di tallio ho superato l'impossibilità supposta dal Retgers, raggiungendo a temperatura ordinaria la densità 4,108, e non dispero di ottenere qualche cosa di più con ulteriori ricerche.

assai incomodo per la sua completa opacità; inoltre è assai alterabile ed assai venefico, cosicchè il pregio della fluidità non è sufficiente a consigliarne ancora l'uso dopo che ebbi a dotare la tecnica di un liquido che può raggiungere una densità più elevata di esso.

La viscosità del mio liquido al formiato e malonato di tallio cresce colla densità dapprima lentamente fin verso 3.50 e poi più rapidamente; ma a densità 3.70 la viscosità è ancora inferiore a quella massima del liquido di Thoulet col quale, come è noto, si raggiunge appena la densità 3.19.

Alle più elevate densità, che nessun'altra soluzione nota è capace di raggiungere, la viscosità, pur essendo notevole, non è poi tale da menomare i grandi pregi di questo liquido poichè essa è sempre di gran lunga inferiore a quella dei liquidi di Klein, di Duboin e di Rohrbach che non arrivano neppure a densità 3.60, ed in ogni caso possono attenuarsene le conseguenze frazionando opportunamente la separazione.

Patologia. — *Sulla trasmissione delle Leishmaniosi.* Nota preventiva del dott. CARLO BASILE ⁽¹⁾, presentata dal Socio B. GRASSI.

Dopo aver, per primo, ⁽²⁾ segnalata la presenza di *Leishmania canis* nel *Pulex serraticeps*, iniziai delle ricerche tendenti a dimostrare, per via sperimentale e per via naturale, che quest'insetto è il veicolo di trasmissione delle Leishmaniosi.

Nella presente Nota dò breve cenno dei primi risultati ottenuti seguendo la via sperimentale.

Alcune pulci *serraticeps* furono tolte ad una cagna tenuta da alcuni mesi in laboratorio, nel midollo della quale, l'esame microscopico ripetuto non aveva mostrato mai l'esistenza di Leishmanie. Le pulci vennero poste in due vasi e tenute ad una temperatura costante di 22° Centgr. Quindi, dopo qualche giorno, in uno dei due vasi fu posto del succo splenico di un cane affetto da Leishmaniosi a decorso cronico, mentre l'altro vaso fu tenuto come controllo. Dopo un certo tempo, da che era stato posto il succo splenico nel vaso, l'intestino di ogni pulce, in questo vaso racchiusa, fu estratto, dissezionato e diviso in due parti: di una parte, per ogni intestino, fu allestito un preparato per strisciamento; con le altre singole parti di tutti gl'intestini, riunite assieme, venne preparata un'emulsione in soluzione fisiologica sterile, che era stata tenuta per qualche ora alla temperatura di 22° Centgr. Questa emulsione fu iniettata subito, e per via sottocutanea, in un cagnolino neonato da un mese, in cui l'esame del midollo, eseguito precedentemente,

⁽¹⁾ Dall'Istituto di Anatomia comparata della R. Università di Roma.

⁽²⁾ Basile Carlo, Rend. Acc. Lincei, vol XIX, fasc. 20, nov. 1910.

era stato negativo per le Leishmanie. Un cagnolino dello stesso parto fu tenuto come controllo.

Dei preparati allestiti per strisciamento degli intestini delle pulci, contenute nel vaso col succo splenico sopradetto, alcuni mostrarono al microscopio numerosissime Leishmanie ⁽¹⁾ in via di divisione ed in altri stadi che saranno da me descritti in altra pubblicazione; l'esame delle pulci tenute nel vaso di controllo, riuscì negativo per questo parassita.

Il cagnolino iniettato, dopo 15 giorni dall'iniezione, cominciò a manifestare i sintomi dell'avvenuta infezione. Divenne infatti inappetente e mesto; al 20° giorno la temperatura rettale si elevò notevolmente e nei preparati per strisciamento di sangue periferico ho potuto riscontrare, per quanto rari, i parassiti. Questi si sono presentati sia liberi, sia contenuti nei leucociti a preferenza mononucleati; ne ho visto qualcuno, che mi è sembrato sovrapposto al globulo rosso più che endoglobulare. In genere mi si son mostrati più piccoli di quelli che sogliono riscontrarsi nella milza, nel midollo osseo, nel fegato: qualcuno in via di divisione longitudinale; qualche altro dentro una speciale formazione, la *ganga*. Ciò mi fa pensare che anche nel sangue periferico, possano esistere le così dette *rosette*.

Accoppiando allo studio del sangue periferico lo studio della temperatura rettale, ho potuto ancora una volta notare, che è nelle crisi ipertermiche che il parassita si riscontra meno raro nel sangue circolante; da ciò si può dedurre che, come per la malaria, anche nelle Leishmaniosi, vi deve essere un intimo rapporto fra l'elevazione termica e la moltiplicazione dei parassiti.

Il cagnolino iniettato morì ⁽²⁾ dopo 29 giorni dall'iniezione; nella milza, nel fegato, e nel midollo osseo riscontrai le Leishmanie. Il cagnolino tenuto per controllo fu per ciò ucciso; mai aveva presentato elevazioni termiche, ed in nessun organo, per quanto abbia studiato, ho trovato parassiti.

Questi miei esperimenti così brevemente, per ora, accennati, confermano i risultati delle mie prime ricerche, ovvero che la pulce *serraticeps* (del cane) e con ogni verosimiglianza la pulce *irritans* (dell'uomo) si debbano ritenere gl'insetti trasmissori della Leishmaniosi da cane a cane, da bambino a bambino, dal cane al bambino e viceversa.

(1) Le Leishmanie si mostrarono di gran lunga più abbondanti di quel che non fossero nel succo splenico di cui le pulci si erano nutrite.

(2) Rendo noto che al 23° giorno dall'iniezione è stata in esso eseguita la trapanazione della tibia destra per studiare se i parassiti avevano già invaso il midollo: la morte probabilmente sarà stata determinata da questa operazione che però, da quanto ho costantemente finora notato, è ben sopportata dai cagnolini.

Biologia. — *Ricerche sul Phloeotribus oleae* ⁽¹⁾. Nota del dott. MARIO TOPI ⁽²⁾, presentata dal Socio B. GRASSI.

Il *Phloeotribus scarabaeoides* (*oleae*) Fabr. è il coleottero che si trova più frequentemente sull'olivo; ma, nonostante che gli venga ordinariamente attribuita una azione molto nociva, riteniamo che, salvo casi eccezionali, dei quali parleremo in seguito, i danni da esso prodotti non siano molto ingenti.

Il fleotribo passa l'inverno allo stato adulto entro covacci o cunicoli che si scava all'ascella dei giovani ramoscelli.

Al principio della primavera, abbandonati i covacci, va in cerca di rami o di tronchi di olivo di recente tagliati, per scavarvi le gallerie, ove si moltiplicherà.

Trova, in quest'epoca, ammassati negli oliveti o in prossimità delle case coloniche o nei depositi di legna da ardere presso forni, fornaci di laterizi, ecc., i rami provenienti dalla recente potatura invernale; i tronchi ed i rami rotti dai venti o di recente abbattuti.

Su questi rami o tronchi avviene l'accoppiamento; ed in essi vengono scavate le gallerie di deposizione delle uova. Per ciò tutte le parti del tronco o ramo sono adatte; a preferenza sono scelti i rami sottili o di media grandezza, con la scorza liscia; ma i fleotribi non rifuggono dai grossi tronchi, colla corteccia crepacciata.

Prima ad essere invasa è la parte inferiore, rivolta verso terra, perchè è quella che si mantiene più fresca e che sarà l'ultima ad essiccarsi. *La condizione assolutamente necessaria è che il legno non sia già secco*: sarà quindi inutilizzabile il legno tagliato dalla pianta che non provenga dall'ultima potatura o che non sia stato altrimenti rotto di recente; e così pure tutte le parti già seccate, per qualsiasi causa, sulla pianta, che siano state tagliate colla potatura o che siano rimaste, per incuria od altro, sulla pianta stessa: è completamente inesatto che il fleotribo scavi le sue gallerie nel seccume delle piante, che annualmente si produce per cause climatiche, fisiologiche o parassitarie. Questo legno non può essere eroso dal fleotribo, o, in ogni caso, è inadatto alla vita delle larve.

⁽¹⁾ In seguito a gravi deperimenti lamentatisi durante il 1909 in alcuni oliveti del territorio di Termini Imerese, il Ministero d'Agricoltura inviava sul posto una Commissione, della quale facevano parte i proff. Grassi e Petri; questa Commissione trovò necessario uno studio preliminare dei principali coleotteri xilofagi dell'olivo; studio il quale, dietro proposta del prof. Grassi, venne a me affidato dal Ministero d'Agricoltura, che ringrazio con grato animo.

⁽²⁾ Dal Laboratorio di Anatomia comparata dell'Università di Roma.

Il fleotribo fora la corteccia escavando la galleria, dapprima un po' obliquamente nella direzione longitudinale del ramo, fino ad intaccare l'alburno, per una lunghezza di alcuni millimetri; poi, alla medesima profondità, volge a dritta e a sinistra, quasi ad angolo retto con la direzione primitiva, e forma i due bracci della galleria (ove deporrà le uova) in forma di graffa. I rami sottili sono interamente circondati dalla galleria: ma i due bracci non s'incontrano, venendo a trovarsi ad una certa distanza, l'uno al di sopra dell'altro.

Scoprendo queste gallerie, si trovano ordinariamente i due insetti, maschio e femmina. Uno di essi è quasi sempre nel primo breve tratto longitudinale della galleria, per ostruire forse l'entrata a probabili nemici; ed il lavoro di escavazione e di sorveglianza vien fatto da ambedue gli insetti.

Non sempre la galleria ha i due bracci egualmente sviluppati: accade frequentemente che un braccio è brevissimo, ed in esso la madre non ha deposto le uova. In generale però, quando la galleria è così ridotta ad un sol braccio, questo è maggiormente sviluppato.

Le uova vengono deposte in ambedue i lati della galleria, in apposite nicchie, come intaccature, capaci di contenere un solo uovo per ciascuna. Deposto l'uovo, la madre chiude la nicchia con una specie di diaframma di rosura, che permette all'animale di muoversi avanti e indietro entro la galleria, senza danneggiare le uova.

Il numero delle uova deposte è, in media, da 40 a 60 per ogni galleria.

La presenza dei fleotribi entro il legno è indicata dalla rosura che, mista agli escrementi, fuoriesce dall'orificio esterno della galleria, in forma di sottile cilindro attorcigliato su sè stesso.

Schiusa le uova, le larve che ne escono scavano la loro galleria perpendicolarmente alla galleria materna. Però, mentre la galleria materna, per il facile spostarsi avanti e indietro dell'insetto, rimane vuota, le larve invece, procedendo sempre, lasciano le loro gallerie ripiene della rosura e degli escrementi.

A misura che la larva ingrossa, la galleria si fa più larga. Per trasformarsi in preninfa ed in ninfa, la larva si scava una celletta ovale più profondamente nel legno ed ivi compie le sue trasformazioni.

Ma il caso più frequente è che le gallerie principali si succedano, su di uno stesso ramo, a breve distanza l'una dall'altra; allora, se le larve possono iniziare le loro gallerie perpendicolarmente alla galleria materna, a breve distanza sono costrette a cambiare direzione, e le gallerie si intersecano e si confondono; tutta la superficie sottostante alla corteccia ne è erosa in minuti canaletti, che tuttavia mostrano quasi sempre la loro direzione principale.

Molte larve si trovano così ad essere circondate dalla rosura e dagli escrementi delle altre, precedentemente sviluppatesi, e muoiono; le cellette ninfali non si trovano più a distanze pressochè eguali dalla galleria materna, ma sono sparse irregolarmente su tutta la superficie.

Dei due adulti che sono nella galleria, uno quasi sempre vi rimane: viene a porsi presso l'orificio, da cui sporgono la parte posteriore delle elitre e quella dell'addome, ocludendo così completamente la galleria; ed in questa posizione muore. Raramente ad una estremità della galleria si trova l'altro adulto.

Il periodo che va dall'inizio della galleria fino all'uscita dei primi adulti, può considerarsi di circa 75 giorni: i primi 4-5 giorni sono impiegati nella escavazione del primo tratto longitudinale della galleria; circa quindici giorni occorrono per la schiusura delle uova; trenta-quaranta giorni dura la vita larvale. Dopo questo periodo la larva che si è scavata più profondamente nell'alburno la celletta ovale, rimane immobile, dritta, senza nutrirsi durante otto-dieci giorni, dopo i quali si trasforma in ninfa. Dopo un'altra diecina di giorni vi sono gli adulti, i quali perforano gli strati corticali sovrastanti, ed escono. La corteccia del tronco o del ramo rimane così tutta bucherellata, ciascun foro costituendo il foro di uscita di un fleotribo. I fori hanno, come quello di apertura della galleria, il diametro di 1 mm. circa. I primi fleotribi di questa seconda generazione sono usciti quest'anno, in provincia di Messina, dove è stato fatto il maggior numero delle osservazioni, alla fine di maggio; gli ultimi nei primi di luglio.

Dove vanno i fleotribi appena abbandonato il legno, ove si sono sviluppati?

Degli autori che hanno fatto osservazioni originali sulla biologia del fleotribo, solo il Costa afferma che i fleotribi si dirigono sugli alberi vegeti ove scavano un covaccio all'ascella dei ramoscelli ed ivi restano pochi giorni, quasi a rafforzare i loro organi interni, soprattutto sessuali.

Tutte le nostre osservazioni e ricerche dalla fine di maggio, cioè da quando i fleotribi cominciano ad abbandonare le loro gallerie, alla fine di giugno, eseguite in oliveti in buone condizioni di vegetazione, ed in altri trascurati dal lato culturale, nei quali era stato anche lasciato il legno ricavato dalla potatura invernale e grossi rami e tronchi, tutto invaso dai fleotribi, non ci hanno mai fatto trovare fleotribi alle ascelle dei ramoscelli. Solo ai primi di luglio su piante non coltivate nè concimate, fieramente assalite dall'*Hylesinus fraxini* e dall'*H. oleiperda*, vedemmo da prima più rari, poi sempre più numerosi, i fleotribi all'ascella dei ramoscelli.

Sulle piante invece normalmente vegetanti, nelle provincie di Messina, Palermo e Bari, non abbiamo riscontrato fleotribi fino ad epoca molto inoltrata, fine agosto e settembre, rarissimi, e nei mesi successivi più frequenti; cioè quando i fleotribi, cessato di riprodursi, si rifugiano nei covacci delle ascelle per passarvi l'inverno.

Non esitiamo peraltro ad affermare che se il passaggio dei fleotribi dal legno, ove si sono moltiplicati, agli alberi vegeti avesse luogo come dice il Costa, e se gli effetti dell'escavazione del coraccio fossero, come egli dice, dapprima, in maggio, l'essiccarsi dei racemi fiorali, o, successivamente, del ramoscello fruttifero od anche di un ramoscello non a frutto ma che potrebbe fruttificare l'anno seguente, non esitiamo ad affermare, diciamo, che il fleotribo sarebbe uno degli insetti più dannosi all'olivo. Invece, in realtà il passaggio dal legno tagliato alla pianta vegeta non ha luogo.

Come abbiamo detto, è solo tardivamente — più precocemente soltanto su piante molto deperite — che si trova il fleotribo sui ramoscelli.

Riteniamo adunque che i fleotribi, usciti dal legno ove si sono sviluppati, vadano, senza danno degli olivi normalmente vegetanti, in cerca di nuovo legno tagliato o rotto, in cui si accoppieranno e deporranno le uova. Questa nuova deposizione può iniziarsi infatti fino dagli ultimi di maggio, come notammo presso Palermo. La formazione delle gallerie, nulla ha di diverso da quella già descritta per i fleotribi della prima generazione; gli adulti della seconda generazione abbandoneranno il legno nel mese di agosto.

Nelle regioni meridionali è specialmente all'epoca della schiusa della prima generazione che il fleotribo può scavare le sue gallerie — invece che nel legno tagliato — nei tronchi e nei rami delle piante vive.

Si hanno così quei casi, come quello lamentatosi nel 1909 nel territorio di Termini Imerese.

Le lunghe siccità, il trovarsi gli olivi impiantati in terreni di debole spessore, le potature eccessive, le concimazioni deficienti o mancanti compromettono la vegetazione delle piante; le radici capillari disseccano o marciscono, il movimento dei succhi si fa più lento ed i fleotribi trovano queste piante in condizioni non dissimili da quelle dei tronchi o dei rami di recente tagliati. Nè la pianta può in tali casi reagire — come aveva reagito, nell'estate del 1909, a Termini Imerese — con la produzione e l'essudamento abbondante di gomma, impedendo così la penetrazione degli insetti nei suoi tessuti (¹).

L'escavazione delle gallerie dei fleotribi nelle piante vive non ha luogo che saltuariamente: in certe annate, in certe località, in certi gruppi di piante. Invasioni terribili si sono avute in Francia dopo invernate rigidissime; una invasione vi fu nel 1893, che fu un'annata eccezionalmente secca; ed i danni nel territorio di Termini si verificarono in seguito alla lunga siccità del 1908.

(¹) Questa osservazione è stata fatta dal prof. Grassi, in una sua visita ai deperimenti degli olivi di Termini Imerese, ed egli ne trasse argomento per affermare che i guasti prodotti dall'insetto dovevano ritenersi arrestati: ciò che si è veramente verificato.

Salvo questi casi eccezionali, il fleotribo nelle piante vive, in buone condizioni di vegetazione — se pur trascurate e con rami secchi, — non si moltiplica; può moltiplicarsi soltanto su quei rami che il vento ha rotti e restano pendenti dall'albero; e qui si trova evidentemente nelle medesime condizioni del legno tagliato.

I nostri tentativi di far attaccare i fleotribi a rami grossi di piante vegete hanno avuto sempre esito negativo; i fleotribi iniziarono bensì prontamente le loro gallerie, ma in nessuna l'escavazione procedè tanto da compiere il primo breve tratto longitudinale. I fleotribi tentarono l'escavazione delle gallerie in diversi punti del ramo, sempre con eguali risultati; e morirono senza arrivare a deporre nessun uovo.

Le generazioni annuali del fleotribo, contrariamente a quanto dice il Mayet, che ne fa salire il numero a cinque, sono normalmente due: gli adulti della prima escono alla fine di maggio e nel mese di giugno; quelli della seconda nel mese di agosto. Può aversi anche una terza generazione, che s'inizia nell'agosto. Questa generazione, che forse nei climi caldi si svolge normalmente, è molto più rara nei climi temperati. Il numero delle larve che si sviluppano è molto basso. Il Costa afferma che i fleotribi di questa generazione divengono adulti nella primavera successiva: invece in tutte le gallerie iniziate nell'agosto, abbiamo trovato gli adulti in novembre; nessuno era rimasto allo stato larvale.

E d'altra parte non abbiamo mai trovato in inverno gallerie di fleotribi con larve.

Esaminando un ramo di olivo, in cui si sono moltiplicati i fleotribi, e già da questi abbandonato, si notano alla superficie i fori di entrata delle gallerie materne, spesso ostruite dal cadavere del fleotribo, e quelli numerosi di uscita, in corrispondenza delle cellette ninfali. Oltre di questi, specie se il legno è stato conservato all'aperto, si notano ordinariamente altri numerosi forellini, molto più piccoli dei primi, il loro diametro oscillando da $\frac{1}{3}$ a $\frac{1}{2}$ mm. Sono questi i fori di uscita degli imenotteri parassiti delle larve di fleotribo; ognuno di essi indica una larva di fleotribo distrutta, invece della quale si è sviluppata la larva dell'imenottero parassita.

Questi imenotteri — di cui sta occupandosi Silvestri, al quale li ho inviati — attraverso la corteccia del legno invaso dai fleotribi, depongono un uovo sulla larva sottostante, che sta escavando la propria galleria. La larva di parassita, che schiude dall'uovo, si attacca con l'apparato boccale a quella del fleotribo, ed a spese di questa si sviluppa.

Dopo pochi giorni la larva del coleottero è quasi interamente vuotata e seccata; quella del parassita si è rapidamente ingrossata, si trasforma in ninfa ed in adulto, ed esce all'aperto forando, come il fleotribo, gli strati

corticali sovrastanti. Gli adulti degli imenotteri parassiti escono prima degli adulti del fleotribo.

La distruzione delle larve di fleotribo, compiuta da questi imenotteri, è enorme: ho veduto dei rami invasi dai fleotribi, nei quali tutte le larve che vi si trovavano, erano parassitizzate. In tutto il legno invaso dai fleotribi e conservato all'aperto, ho sempre riscontrato più o meno numerosi i fori di uscita degli imenotteri parassiti.

È per me indubitato che nella lotta contro gli xilofagi dell'olivo, gli imenotteri parassiti possano avere una parte importantissima.

Dai primi di luglio negli alberi deperiti, molto più tardi negli alberi di normale vegetazione, si trova frequente il fleotribo all'ascella dei ramoscelli. Un piccolo fiocco di rosura nasconde spesso l'orificio della breve galleria, ora ampia appena da coprire l'insetto, ora svolgente a semicerchio entro la protuberanza dell'ascella, e prolungantesi talvolta in breve tratto longitudinale.

Questi covacci costituiscono sempre un debilitamento sia fisiologico che meccanico per il ramoscello, fruttifero o non, e possono produrne l'essiccamento, a seconda della grossezza del ramoscello e anche della forma del covaccio. Sarebbe però molto affrettato giudicare, come dice il Costa, della presenza dei fleotribi su di una pianta, dal presentarsi questa, in inverno, più o meno sfrondata e secca; troppe cause parassitarie, molti disturbi fisiologici determinano l'essiccamento delle punte dei rami e dei ramoscelli, mentre i covacci dei fleotribi hanno in ciò ordinariamente una parte minima.

In questi covacci il fleotribo passa, allo stato adulto, l'autunno e l'inverno. I covacci abbandonati vengono occupati da altri insetti dannosi ed innocui. Fra i primi, i più frequenti sono i *Thrips* ed alcune Cocciniglie, principalmente la *Pollinia*.

Patologia vegetale. — *Ricerche sulle sostanze tanniche delle radici nel gen. Vitis in rapporto alla fillosseronosi.* Nota di L. PETRI, presentata dal Socio G. CUBONI.

Nelle radichette a struttura primaria della *V. vinifera* e delle diverse specie americane la formazione di sostanze tanniche incomincia nel parenchima corticale e nel cilindro centrale a pochi millimetri dall'apice. Le prime cellule a tannino compaiono prima di quelle a rafidi, sono più numerose negli strati cellulari periferici, l'intercute e l'endodermide sono spesso ricche di tannino, soprattutto prima della suberificazione delle loro membrane.

Nel parenchima corticale il numero di tali elementi rappresenta circa il 5-10 % delle cellule contenute nel piano di una sezione trasversa della radichetta. Questa percentuale va aumentando man mano che i tessuti si approssimano alla struttura secondaria.

In corrispondenza del punto dove è immerso il rostro della fillossera avviene una maggiore elaborazione di sostanze tanniche (¹).

Le radichette della *Rupestris*, della *Riparia* e di molti ibridi americano-americani posseggono un quantitativo in tannino assai maggiore di quello della *Vinifera*, differenza che si mantiene anche nelle radici a struttura secondaria per ciò che riguarda il parenchima corticale, *senza che in relazione a un tal fatto si verifichi un equal comportamento delle radici nel grado di ricettività per la fillossera*. Giacchè se in molti casi a un maggior quantitativo di tannini in confronto alla *Vinifera*, corrisponde l'immunità o una elevata resistenza delle radici adulte, in quelle a struttura primaria questa correlazione non è conservata.

Ho già detto in altra Nota quanto sia grande il contenuto in tannino delle foglie giovani anche di viti che facilmente portano galle fillosseriche.

È il tessuto a palizzata che contiene in rilevante quantità questa sostanza, assai meno ne hanno il tessuto spugnoso e i tessuti fibrovascolari.

Nelle galle fillossesiche il tannino è elaborato di preferenza nella porzione più ispessita dell'iperplasia. Le setole rostrali della fillossera si trovano spesso a contatto di succhi cellulari ricchi delle comuni sostanze tanniche, *le quali quindi non sembrano esercitare su questo insetto alcuna azione repulsiva*. Per la differenza di sviluppo che i tessuti a tannino, relativamente a quelli che ne sono privi, presentano nelle radici dei vari vitigni, è preferibile, per stabilire un confronto fra vite e vite, l'esame microchimico, piuttosto che l'analisi volumetrica, eseguita su un equal peso di sostanza secca. A questa avvertenza che ho fatto notare già da tempo, devo aggiungere ora che le radici a struttura secondaria dei diversi vitigni presentano un differenziamento degli elementi tanniferi che non corrisponde sempre con l'età delle radici stesse, aumentando, dopo la caduta della peridermide periciclica, la percentuale di tali elementi nella corteccia.

(¹) Nel 1907 ho pubblicato che il tannino contenuto nelle cellule attraversate dalle setole rostrali viene a formare intorno a queste ultime una guaina solida (un tannato insolubile). Le ricerche che più tardi ho ripetuto intorno a un tal fatto mi hanno dimostrato che è soltanto alcun tempo dopo la formazione di una prima guaina ialina intorno alle setole rostrali che, in corrispondenza delle cavità cellulari, si forma uno strato di rivestimento più esterno di un tannato solido. Il canale d'infissione del rostro, quale si trova dopo 24 e 48 ore da quando la fillossera si è fissata, è costituito da una secrezione dell'insetto, di natura proteica, come Büsgen trovò per altri afidi. La reazione del biureto però difficilmente si ottiene nelle guaine formate da lungo tempo, incrostate di tannati, di peptati o di gomma.

Di ciò si deve tener conto nell'esame microchimico, quando lo si faccia da un punto di vista generale. Le radici che perdono precocemente la prima peridermide devono esser confrontate con quelle assai più adulte a peridermide periciclica più lungamente persistente.

Per le radici a struttura quasi simile, l'esame microchimico dà un risultato che coincide approssimativamente con quello dato dall'analisi volumetrica. Relativamente allo sviluppo dei tessuti parenchimatici, fra le viti resistenti, la *Riparia* e la *Rupestris* sono senza dubbio le più ricche in tannino nelle radici. La *Rotundifolia* e la *Cordifolia* ne contengono quanto la *Berlandieri*, la quale può presentare un minimo che eguaglia la percentuale presentata da alcune varietà di *Vinifera* ⁽¹⁾. Nell'*Arizsonica* (poco resistente, ho trovato, in alcune radici di 2-3 anni, assai più tannino che nella *Candicans* (resistente), in altre radici della stessa vite al contrario ne ho trovato in minima quantità. Nella *Rubra* ⁽²⁾ (non attaccata dalla fillossera) la percentuale delle cellule tannifere è eguale a quella presentata dalle radici della *Labrusca* o della *Vinifera*. Il massimo di formazione dei tannini nelle radici coincide col primo risveglio della vegetazione. Nelle viti coltivate nelle sabbie e nei terreni che non soffrono la siccità in estate il tenore in tannino è superiore a quello presentato da viti che crescono in terreni sottoposti a prolungato asciuttore.

In seguito a un indebolimento dell'attività vegetativa, nelle radici di viti in deperimento per cause diverse e anche per fillossera, si verifica spesso una diminuzione delle sostanze tanniche.

I dati che ho potuto raccogliere e che in parte ho riferito in questa e in altra Nota, dimostrano che, come per gli acidi, così per i tannini contenuti nelle radici dei diversi vitigni, non può essere accettata l'interpretazione che si sarebbe tentati di dare della concomitanza, in alcune viti, della resistenza elevata alla fillossera e della ricchezza in tannino; cioè che questa sia causa o anche esponente di quella.

Anche quando vediamo coincidere un aumento del grado di ricettività per la fillossera con una diminuzione delle sostanze tanniche, non possiamo interpretare quest'ultimo fatto da solo come una causa del primo; ed egualmente l'aumento degli zuccheri, che in compenso si verifica, non può da solo fornirci una sufficiente spiegazione dell'aumentata ricettività. Infatti organi ricchissimi di tannino come le foglie possono essere attaccati, mentre pos-

(1) *Berlandieri Réss. N. 1* (Arizzano) gr. 1,620-1,905 di tannino per cento di radici secche.

Vinifera (Fresia) (Arizzano) gr. 1,640-1,963 di tannino per cento di radici secche.

Nella *Berlandieri* le radici di 2-3 anni hanno i raggi midollari leggermente più stretti di quelli della *Vinifera*, il libro duro è più sviluppato. È per questa ragione che a parità di peso le radici di *Fresia* presentano una quantità maggiore di tannino.

(2) L'esame microchimico venne fatto su radici raccolte in febbraio a Montpellier.

sono esser rispettate delle radici con una quantità di zuccheri relativamente grande insieme a minor quantità di tannino (*Berlandieri*).

Per ciò che riguarda gli altri fattori della resistenza, è stato detto che il tannino possa funzionare quasi come un antisettico, ostacolando lo sviluppo dei germi del marciume. Le cognizioni attuali sul modo di nutrizione di molti funghi e batteri, i quali possono vivere in soluzioni assai concentrate di acido tannico, che per essi costituisce anzi una facile fonte di carbonio, hanno tolto molto valore a una tale ipotesi.

Non essendo mai state fatte delle ricerche sulla natura chimica delle sostanze tanniche elaborate nelle radici dei diversi vitigni mi è sembrato utile eseguire alcuni saggi preliminari, dei quali riporto qui i risultati.

Se si trattano con la soluzione acquosa od eterea di cloruro ferrico delle sezioni di radici appartenenti a viti di varia resistenza e se, per rendere più efficace il confronto, si esaminano anche delle radici di *Cissus*, *Ampelopsis*, ecc., si trova che le radici dei *Cissus* e della *Vitis Rotundifolia* per es., presentano una colorazione bleu intensa di tutte le cellule a tannino, mentre questi elementi si colorano generalmente in verdastro-bruno nella *Vinifera*, negli ibridi europeo-americani, e anche in quelle specie poco resistenti, come l'*Aestivalis*, *Lincecumii*, *Californica*, *Latrusca*, *Amurensis*. La *Berlandieri*, la *Rupestris* la *Riparia*, la *Cinerea*, la *Cordifolia*, la *Coriacea*, la *Candicans* presentano cellule a tannino che si colorano in bleu e in bruno verdastro col cloruro ferrico, alcune mostrano le due colorazioni riunite. La *Berlandieri* è, fra le *Euvites*, l'unica che presenti costantemente una maggioranza di cellule a tannino colorantesi in bleu. Nella *Riparia* e nella *Rupestris* le due qualità di tannino sono spesso contenute nelle stesse cellule.

Nel libro molle, nei raggi midollari del cilindro centrale e fra gli elementi stessi del legno, in tutte le specie, ibridi e varietà di viti, si trovano più o meno numerose cellule a tannino colorantesi in bleu. Questa sostanza presenta tutte le reazioni dell'acido tannico della quercia; infatti dà una colorazione rosso ciliegia con la soluzione di cianuro potassico. L'altro composto tannico dà le reazioni dell'enotannino (¹). Nelle radici della *Rotundifolia* quest'ultimo manca assolutamente. Le differenze fra vitigno e vitigno circa l'elaborazione di una quantità maggiore o minore di un tannino piuttosto dell'altro concernono soprattutto il parenchima corticale.

In generale nelle radici delle viti resistenti prevale il tannino a reazione bleu. Esistono però delle eccezioni. La *Coriacea* e la *Candicans*, di una resistenza assai elevata, hanno delle radici ricche di enotannino. Fra quelle poco resistenti l'*Arizonica* presenta il parenchima corticale delle ra-

(¹) Fra i primi che si sono occupati della determinazione di questa sostanza nei succhi della vite è Hebert (*Note sur la sève*, Bull. Soc. Chim. 3^{me} Sér., t. 13 e t. 17).

dici legnose assai ricco di tannino a reazione bleu. Nell'*Aramon* \times *Rupestris* ho trovato molte radici che avevano cellule contenenti questa sostanza, la quale non cessa di essere formata anche nelle radici fillosserate. Le foglie giovani della *Rupestris* N. 25 di Velletri, che presentano una grande ricettività per la fillossera, mostrano tutte le cellule del palizzata colorite in bleu se trattate col cloruro ferrico. Nel tessuto iperplastico delle galle è il tannino a reazione bruno-verdastra che abbonda.

Le varietà di *Vinifera* mostrano nelle radici in prevalenza l'enotannino; nella *Fresia*, coltivata nel Lago Maggiore, in terreni umidi e profondi, ho trovato molto tannino a reazione bleu. Eguale risultato ho ottenuto dall'esame delle radici di viti nostrali coltivate nelle sabbie vicino al mare. Quale rapporto la presenza esclusiva o la preponderanza di una delle due qualità di tannino nelle radici possa avere col grado di ricettività e di resistenza alla fillossera, sarà definitivamente stabilito da ulteriori ricerche; da quanto ho esposto però è prevedibile quale sarà il risultato che si potrà ottenere riguardo a un tal quesito.

Il succo, estratto con la pressa dalle radici legnose di qualsiasi vitigno, presenta con varia intensità alcune reazioni caratteristiche che sono date da sostanze tanniche particolari.

Esponendo ai vapori di iodio, bromo, acido nitrico, formalina, una goccia di succo estratto da radici fresche, si forma un precipitato granuloso insieme a una pellicola sottilissima, iridescente.

Il precipitato si ha pure trattando il succo di radice con la soluzione di ioduro di potassio iodurato, con l'acido fosfomolibdico, col bieromato potassico, col cloruro d'oro, nitrato d'argento, acetato basico di piombo, solfato di rame, ed altri sali. Non si ottiene invece adoperando acido picrico, sublimato corrosivo, reattivo di Mandelin (acido solforico + vanadato d'ammonio). Il precipitato si forma tanto se il succo sia stato leggermente acidificato come alcalinizzato. È insolubile nell'alcool, nei solventi dei grassi, negli acidi minerali od organici concentrati a freddo o a caldo meno che nel HNO_3 concentrato, negli alcali, nel liquido cupro-ammoniacale, nel liquido di Löwe; è al contrario facilmente solubile nell'acqua di Javelle preparata di fresco. L'alcool a 70-80° estrae completamente dalle radici la sostanza che origina il precipitato anzidetto con l'iodio, la formalina, i vapori nitrosi (¹).

Il cloroformio, l'etere, l'alcool assoluto, il benzolo, la toluidina, l'acetone non la estraggono. L'estratto alcoolico, dopo evaporazione dell'alcool, ridiscioltto in acqua, presenta tutte le reazioni del succo fresco di fronte ai reagenti già nominati. Questa soluzione, contenendo anche la maggior parte delle sostanze tanniche della radice, dà pure tutte le reazioni comuni ai tannini, così riduce assai energicamente il liquido di Fehling, e coi sali di ferro

(¹) Le altre reazioni citate sono date anche dalle sostanze tanniche.

dà una colorazione bleu. Non presenta la reazione del biureto, nè quella xantoproteica, nè si colora in rosso col liquido di Millon. Il trattamento per 15-20 ore con polvere di pelle, sottrae le sostanze tanniche completamente; e così non solo scompaiono tutte le reazioni relative, ma il precipitato ai vapori di iodio o nitrosi o di formalina non avviene più. L'aggiunta di tannino, acido gallico, ed altri fenoli facilmente ossidabili, non riconducono nella soluzione, già trattata con polvere di pelle, la proprietà di dare il precipitato coi reagenti anzidetti. Con ciò non è affatto escluso che si tratti semplicemente di un tannino; ma l'ipotesi che si tratti di un acido tannico unito a una base debolmente azotata non è neanche da rigettare. Nelle radici della vite cioè potrebbe trovarsi un composto analogo a quello che l'acido chinotannico origina, combinandosi con gli alcaloidi, nella corteccia della *Cinchona*. Il tannato di chinina del commercio, per es., ai vapori di iodio dà una pellicola iridescente, simile a quella del succo delle radici di vite, insolubile nell'alcool. Se la soluzione di tannato di chinina si tratta con polvere di pelle, si forma ancora la pellicola ai vapori di iodio, però meno intensamente, ed è solubile nell'alcool, come quella che si ottiene dà una soluzione di chinina pura. La difficoltà di potere estrarre con l'etere dalle radici di vite la sostanza precipitabile, esclude che possa trattarsi di lecitina unita a un tannino o di una combinazione lecitinica, così diffuse nella generalità delle piante.

I trattamenti ordinariamente usati per isolare l'acido tannico (con acetato basico di piombo, acetato di zinco, etere acetico ed etere solforico), applicati alla soluzione acquosa del residuo dell'estrazione alcoolica, hanno però dimostrato costantemente che le reazioni caratteristiche ottenute coi vapori d'iodio e nitrosi (pellicola iridescente) sono date da una sostanza tannica, la quale, così isolata, non dà più precipitato con la formalina (¹). Valendosi delle proprietà di precipitare in presenza di sostanze ossidanti, è possibile stabilire un metodo approssimativo di determinazione volumetrica di questa speciale sostanza, della quale, con la comune analisi qualitativa e quantitativa dei tannini, non è assolutamente possibile determinare nè la presenza, nè la percentuale. Le ricerche ulteriori sulla natura chimica di questo composto tannico particolare saranno pubblicate in seguito. Desidero ora aggiungere alcune notizie che riguardano la ricerca microchimica di detta sostanza. Eseguendo le reazioni di precipitazione sulle sezioni trasverse delle radici, poste

(¹) Questo precipitato può essere dovuto a tutt'altra sostanza, forse anche a un sale organico, ma non è neanche improbabile che si tratti di uno di quei prodotti di condensazione che gli acidi tannici, ossibenzoici e i fenoli formano con l'aldeide formica in presenza di una piccola quantità di acido cloridrico. (Cfr. gli studi di Bayer, Kleeberg, Stiasny, Drabble e Nierenstein (*The Biochemical Journal*, vol. II, n. 3, 1907). È da notare però che il liquido non era stato acidulato. Le ricerche sulla natura di questo precipitato continueranno.

in una goccia d'acqua, il precipitato sembra avvenire nell'interno o alla periferia dei corpi mucillaginosi delle cellule a rafidi.

Ad avvalorare l'ipotesi che la sostanza precipitabile sia contenuta nelle masse mucillaginose sta la mancanza del precipitato quando quest'ultime abbiano perduta, per un prolungato disseccamento, la proprietà di rigonfiarsi con l'acqua (¹).

In realtà però la mucillagine non contiene che raramente la sostanza precipitabile, ma se ne imbeve rapidamente non appena i tessuti sezionati vengono a contatto con l'acqua.

Il completo disseccamento determina l'insolubilità della sostanza precipitabile con l'iodio, la quale non si diffonde quindi nell'acqua del preparato. Questa insolubilità però non è che apparente, perchè il calore non ha una simile azione nelle soluzioni concentrate, o sulla polvere di questa sostanza tannica. È il coagularsi o la perdita in qualunque modo della solubilità di un altro composto, che accompagna nelle cellule questo particolare tannino, che ne impedisce la diffusione nelle sezioni riscaldate o di radici secche. La mucillagine pura, o semplicemente trattata con polvere di pelle, perde la proprietà di dare il precipitato con la maggior parte dei reattivi degli alcaloidi. Questa proprietà non è riacquistata per l'aggiunta di sostanze tanniche o fenoli del commercio.

Fra i molti organi vegetali, ricchi di mucillagine, che ho esaminato per trovare un fatto analogo a quello ora riferito per la vite, i tuberi di *Dioscorea japonica* posseggono una mucillagine che è un glucoproteide (²) e che quando è estratta direttamente, senza alcun trattamento, dà un precipitato granulare con gli stessi reagenti che producono il precipitato nel succo delle radici della vite. Anche nella *Dioscorea* questa sostanza non è un costituente chimico della mucillagine, ma solo vi si scioglie al momento della sezione o della compressione e spappolamento dei tessuti. Nel caso della vite è molto difficile determinare con sicurezza quando i corpi mucillaginosi contengono questa sostanza. Il metodo migliore è forse il seguente: Esporre ai vapori dell'iodio o a quelli nitrosi, la sezione di radici fresche, aderenti a un vetrino coprioggetti senza alcuna aggiunta di acqua. Soltanto nel caso

(¹) Anche il disseccamento rapido alla stufa produce lo stesso effetto. Nelle foglie il fenomeno è più manifesto che nelle radici. Si tratta, a quanto sembra, di una modificazione chimica. Le masse mucillaginose non solo perdono il potere di rigonfiarsi e dissolversi nell'acqua, ma sono completamente insolubili negli acidi e negli alcali. Si sciolgono nell'acqua di Javelle e col trattamento indicato da Mangin per sciogliere il pectato di calcio dalle parti cellulari. Ciò dimostra ancora una volta la natura pectica di questa mucillagine (Cfr. anche il lavoro di Sostegni in Staz. sper. agr. it. 1902).

(²) Cfr. Ishii I., Landw. Versuchst., Bd. XLV, pag. 434, 1894. Beihefte Bot. Centralbl. Bd. VI, 1896, p. 20. Bull. Coll. Agr. Tokyo II, 1894.

Nei tuberi della *Dioscorea* si trova un alcaloide (*dioscoreina*) al quale si potrebbe attribuire le reazioni di precipitazione sopracitate.

del *Cissus*, della *Vitis Rotundifolia*, *Berlandieri*, ho potuto osservare la formazione di un precipitato in seno alle masse mucillaginose, in queste, come in tutte le altre viti la sostanza in questione è localizzata nel libro molle (parenchima liberiano e cellule annesse dei tubi cribrosi); in quelle cellule dove il cloruro ferrico dà una colorazione bleu intensa. Si trova anche in molti elementi del parenchima legnoso e nei raggi midollari. Non si deve credere però che tutte le cellule che reagiscono in bleu col cloruro ferrico contengano questo tannino. Cosicchè radici ricche di sostanze tanniche possono al contrario essere poverissime di un tal composto. Le radici di quercie, di *Eucalyptus*, di *Rhus Coriaria* e di moltissime altre piante che ho esaminate ne sono prive.

La sua formazione varia moltissimo nelle radici di una stessa pianta. Manca assolutamente, o vi si trova in quantità inapprezzabile, nelle radici a struttura primaria di tutti i vitigni, specialmente nella regione più vicina all'apice. Nelle radici a struttura secondaria il contenuto massimo coincide con l'inizio del periodo vegetativo, diminuisce notevolmente nell'inverno. Le radici di 3-4 anni ne contengono molto di più di quelle di un anno. Nelle foglie e nei tralci, nelle gemme, manca o è in minima quantità (*Vinifera* e vitigni affini, *Riparia*, *Rupestris*) o è costantemente abbondante (*Berlandieri* probabilmente *Rotundifolia*, e ibridi di *Berlandieri*).

Le radici adulte di *Vinifera* ne sono talvolta sprovviste. Ne contengono al massimo quelle di *Berlandieri* e di *Rotundifolia*, che sono paragonabili, a questo riguardo, ai *Cissus*; viene dopo la *Rupestris*. In queste viti, oltre che nel floema, la sostanza in questione è pure contenuta in alcune cellule del parenchima corticale.

Nelle tuberosità che si formano sulle radici di piante sufficientemente resistenti, essa si accumula nel tessuto in attività di accrescimento della tuberosità stessa: manca completamente nella zona in arresto di sviluppo. Questa localizzazione farebbe pensare che una tale sostanza potesse poi essere utilizzata nella formazione di uno strato suberoso ⁽¹⁾.

Ma d'altra parte la sua assenza nell'ordinario strato fellogénico della peridermide in molti vitigni, nei quali resta localizzato costantemente nel libro molle, è in contraddizione con una tale supposizione. Quale possa essere il significato biologico dell'elaborazione di questa sostanza tannica, e quale rapporto essa possa avere con le altre proprietà strutturali che caratterizzano i vitigni resistenti, sarà detto in un'altra Nota, dopo che queste ricerche saranno compiute. Desidero pertanto far osservare come questa, che io sappia, è la prima volta che è stata travata una sostanza il cui quantitativo nei diversi organi è in un certo rapporto col grado di ricettività per

(1) Drabble E. and Nierenstein M., *On the rôle of phenols, tannic acids, and oxibenzoic acids in cork formation* (Biochem. Journ., II, 1907 pp. 95-102, 1 Tav.).

la fillossera tanto gallicola come radicecola (¹). L'elaborazione abbondante di questo tannino nei *Cissus*, *Ampelopsis* e generi affini, come nei vitigni completamente indenni da fillossera (*Rotundifolia*), giustifica l'importanza che ho creduto di dover dare alle ricerche intorno a questo argomento.

MEMORIE DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

EVANS G. C. *Sopra l'algebra delle funzioni permutabili*. Pres. dal Socio
VOLTERRA.

TACCONI E. *Note mineralogiche*. Pres. dal Socio STRUEVER.

BRUNETTI G. *La spermatogenesi della Tryxalis. Divisioni maturative*. Pres. dal Socio GRASSI.

NOÈ GIOVANNI. *La spermatogenesi del Gigantorychus hirudinaceus*. Pres. id. .. "

RELAZIONI DI COMMISSIONI

Il Socio STRUEVER, a nome anche del Corrisp. VIOLA, relatore, legge una relazione colla quale si propone l'inserzione nei volumi accademici, della Memoria del dott. M. FERRARI, intitolata: *Le rocce eruttive raccolte nel supposto giacimento granitico di Groppo del Vescovo (Appennino centrale)*.

Le conclusioni della Commissione esaminatrice, messe ai voti dal Presidente, sono approvate dalla Classe, salvo le consuete riserve.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Socio P. PIZZETTI legge la seguente Commemorazione del Socio straniero ROBERTO DAUBLEBSKY VON STERNECK.

La scienza trae continue e necessarie ragioni di concordia e di collaborazione fra i popoli da studi i quali, almeno per la esecuzione pratica, sono in massima parte affidati agli uomini di guerra. Il nostro compianto socio straniero Roberto Daublebsky von Sterneck incominciava a vent'anni nel 1859, la sua carriera nell'esercito austriaco combattendo la campagna d'Italia. Egli appartenne a quell'esercito dal 1859 al 1905 procedendo nei varî gradi della milizia fino a quello di maggior generale. Ma dall'anno 1863, nel quale entrò a far parte dell'Istituto geografico militare di Vienna fino al

(¹) Qualsiasi ipotesi però sarebbe ora semplicemente infondata. Intanto le foglie di *Vinifera*, che mostrano così poca ricettività per la gallicola, non contengono il tannino in questione: per quanto non sia detto che la mancanza di ricettività sia determinata in tutti i casi dalla stessa causa, è bene tener presente un tal fatto.

giorno in cui, non grave d'anni, ma ricco di fama, di onori e di benemerenze. Egli si ritirò a vita privata, l'arte sue e i suoi studi non furono di guerra. Egli ritornò in Italia e fece l'Italia oggetto dei suoi studi, ma non come soldato. Cogli studiosi italiani ebbe dimestichezza e simpatia nei frequenti ritrovi della Associazione Geodetica Internazionale. Amò e studiò la lingua nostra e la nostra letteratura e in particolare il nostro massimo Poeta. I versi coi quali nella *Divina Commedia* è ricordata la gigantesca frana di S. Marco fra Ala e Trento, tornarono alla mente dello Sterneek e furono da lui citati a suggello della Memoria nella quale egli dà conto delle sue classiche misure gravimetriche da Mantova a Kufstein attraverso il Brennero:

... Qual'è quella ruina che nel fianco
di là da Trento l'Adige percosse
o per tremuoto o per sostegno manco,
che da cima del monte onde si mosse
al piano è sì la roccia discoscesa
che alcuna via darebbe a chi su fosse.

Lo studioso infaticabile che in quella grandiosa regione alpina indagava col pendolo gli eccessi e i difetti di massa, trovava nei versi di Dante lo specchio migliore delle proprie impressioni.

* * *

La citazione di questa Memoria mi porta a discorrere subito di quello che fu il campo di massima attività del Nostro, voglio dire del grande contributo da lui dato alla conoscenza della gravità terrestre.

Le misure pendolari assolute danno risultati preziosi, in quanto esse tendono a fornire il valore della gravità libero, per quanto è possibile, da errori sistematici. Ma tali operazioni, appunto in grazia del difficile scopo cui mirano, sono molto delicate e faticose, nè, quindi, possono agevolmente moltiplicarsi: mentre che, d'altra parte, dalle misure gravimetriche può venire un essenziale contributo alla conoscenza della superficie di livello terrestre ed alle indagini geognostiche, soltanto quando tali misure siano eseguite in un grandissimo numero di punti del globo. A questa istante necessità ha provveduto, intorno al 1882, lo Sterneek colla invenzione di un ben noto strumento pendolare di piccole dimensioni, di facile trasportabilità e di rapido maneggio che serve alle *determinazioni relative della gravità*. L'istrumento ha avuto dipoi notevoli modificazioni, specialmente per opera dell'Istituto geodetico Prussiano; ma, sia nella sua forma originale, sia coi successivi miglioramenti, esso ha fornito la massima parte delle determinazioni gravimetriche (circa 2600) delle quali dispone ora la Geodesia.

Lo Sterneek impiegò per la prima volta quello strumento nel 1882 e nel 1883 per la ricerca dei valori sotterranei della gravità nelle miniere della Boemia e della Sassonia allo scopo di determinare la densità media

della Terra (¹). Esegui poi dal 1888 al 1891 le già ricordate misure nelle Alpi e dal 1884 al 1901 coprì con una fitta schiera di determinazioni (544) gravimetriche le varie provincie dell'Austria-Ungheria, in guisa che quel paese può ora dirsi il meglio studiato della Terra dal punto di vista della gravità (²). Non da Lui direttamente eseguite, ma dirette, calcolate e pubblicate sono le misure di gravità fatte dal Luogotenente Gratzl nel 1891 in 4 punti di alta latitudine (³). (Jan Mayen, Edinburg, Trömsø e Spitzberg) fino a raggiungere l'80° parallelo Nord. E sono da citare poi come di primaria importanza per l'allacciamento dei lavori gravimetrici dei vari paesi, i paragoni fatti, in varie epoche, dallo Sterneck, fra le stazioni fondamentali di Vienna, di Berlino, di Potsdam, di Budapest, di Greenwich, di Padova. A proposito dei quali paragoni ci è di particolare compiacimento il ricordare come con tre distinte serie di operazioni, dal 1893 al 1900, il prof. Lorenzoni, il luogotenente von Triulzi e il nostro I. G. M. poterono, collo strumento Sterneck confrontare i valori della gravità fra Vienna, Padova e Roma, mettendo in piena luce la bontà di quella misura assoluta eseguita dai compianti Pisati e Pucci, che questa Accademia aveva nel 1883 onorata col premio Reale.

Alla grande attività, alla illuminata concordia della Associazione Geodetica internazionale, al valore dell'Uomo illustre che ne presiede l'Ufficio centrale a Potsdam, alla volontaria collaborazione di benemeriti studiosi, dobbiamo una diffusione ammirabile delle ricerche gravimetriche per tutto il mondo; ma è da riconoscere che il ritrovato e l'esempio dello Sterneck furono la spinta ad una tal diffusione. Dalla lettura delle Memorie del Nostro su questi argomenti si rileva poi come il merito di Lui fosse ben superiore a quello della semplice invenzione e del nudo sperimento. Non solo la tenacia e l'accortezza dell'osservatore, ma la fine discussione dei metodi, le deduzioni condotte con sagacia e rigore scientifico ov'era possibile, con prudente riserbo ove la conclusione non appariva sicura, mostrano nello Sterneck un degnissimo cultore degli studi positivi (⁴).

Due fatti di primaria importanza ci sembra specialmente doversi segnalare nel contributo dato dallo Sterneck all'argomento in parola: 1° una larga e generale conferma del fenomeno, già limitatamente rivelatosi per

(¹) *Untersuchungen über die Schwere im Innern der Erde*. Mitth. des K. K. M. Geographischen Instituts. Bd. II, III, VI, anni 1882-83-86.

(²) Veggansi le ora citate *Mittheilungen*, vol. IV, V, VII, X, XI, XII, XIII, XIV, XVII, XXI, dal 1884 al 1901.

(³) *Mittheilungen* etc. Bd. XXII.

(⁴) Oltre alle relazioni tecniche pubblicate nei citati volumi dell'I. G. M. di Vienna, dobbiamo ricordare una comunicazione di carattere quasi popolare fatta dal Nostro al 5° Congresso geografico tedesco del 1891, nella quale egli fornisce le principali notizie sulle deviazioni della verticale e sulle anomalie della gravità, fermandosi specialmente su quelle di carattere regionale e sui risultati da lui ottenuti, a questo riguardo, in Boemia.

altra via ai Geodeti, della parziale, talvolta totale, compensazione dell'effetto perturbatore dovuto alle irregolarità apparenti della crosta terrestre; 2° la legge di variazione della gravità coll'altezza ⁽¹⁾, dedotta da misure che vanno dall'altezza di 3470^m sul mare fino a 564 al di sotto.

* *

Utili applicazioni delle ricerche pendolari non isfuggirono allo Sterneek, e in primo luogo l'*influenza della gravità sulle livellazioni di precisione*, alla quale sono dedicate due Memorie nei volumi 8° e 9° delle *Mittheilungen* dell'I. G. M. di Vienna. Com'è noto, le varie superficie di livello terrestri non sono fra loro parallele, ciò che complica di molto il problema pratico della livellazione geometrica; la conoscenza dei valori della gravità lungo la linea livellata dà modo di tener conto del difetto di parallelismo, in base ad un ben noto teorema meccanico.

Per aderire ad un voto del prof. Helmhert, lo Sterneek aveva eseguito, negli anni 1888-89, 42 misure di gravità nel circuito Bolzano, Franzenfeste, Innsbruck, Landeck, Mals, Merano, Bolzano lungo le valli dell'Eisack, dell'Inn e dell'Alto Adige. Nelle Memorie ora citate, egli dà i risultati di queste misure e calcola i valori numerici dei termini di correzione che occorre introdurre nei risultati delle livellazioni, sia nella ipotesi di una variazione *normale* della gravità, sia nel caso della effettiva variazione osservata. Le differenze fra le due serie di valori, vale a dire gli effetti delle anomalie della gravità sulla livellazione, risultano qui assai piccole, ma ciò non scema l'importanza dei lavori del Nostro che servirono poi di fondamento ad una classica Memoria di Helmhert sulla gravità in alta montagna.

* *

Coll'argomento delle livellazioni si connette la questione *del livello medio marino e delle marce*, alla quale portano contributo gli ultimi lavori dello Sterneek, pubblicati nei volumi 22, 23, 24 delle già citate *Mittheilungen* e nel 117° volume dei *Sitzungsberichte* dell'Accademia di Vienna. La teoria statica della Marea, per quanto imperfetta dal lato meccanico, rende conto abbastanza bene del fenomeno con tutte le sue oscillazioni di vario periodo, finchè si tratta degli Oceani. Invece i mari limitati, o quasi chiusi, quali il Mediterraneo e l'Adriatico, pure offerendo le due onde principali di marea, la semidiurna e la semimensile, presentano tuttavia dei caratteri lor propri che li distinguono dai mari aperti, e che son dovuti principalmente a due cause: e cioè, in primo luogo, alla impossibilità che at-

⁽¹⁾ Quest'ultima in particolare viene discussa in una Memoria pubblicata nel 1899 nei *Sitzungsberichte* dell'Accademia di Vienna. Nella quale Memoria è pure discussa, ma con risultato pressochè negativo, la questione della dipendenza della gravità dalla temperatura.

traverso vie anguste o poco profonde, quali lo stretto di Gibilterra e il canale d'Otranto, avvengano prontamente quelle enormi dislocazioni di acqua che sarebbero necessarie per l'adattamento a superficie d'equilibrio della superficie marina, e, secondariamente al fatto che, per masse marine relativamente piccole, riesce molto grande l'effetto perturbatore della forma delle coste e dei bassifondi, nonchè quello del vento e degli altri elementi meteorici. I mari, come son questi che circondano la nostra patria, possono considerarsi, rispetto al fenomeno della marea, quasi isolati dal resto delle acque oceaniche. in quanto gli innalzamenti del livello marino in un punto di essi avvengono a spese di abbassamenti in altri punti; in quanto, cioè, ogni causa perturbatrice, sia astronomica sia meteorica, dà luogo a movimenti ondosi il cui periodo è legato alla profondità media del bacino, e il cui effetto altera in modo molto notevole il fenomeno, relativamente semplice, previsto dalla teoria statica della marea.

Lo Sterneek nei suoi lavori sopra citati dà un buon incremento allo studio della marea nell'Adriatico; Egli presenta anzitutto un nuovo semplice e facilmente trasportabile mareografo e lo applica quindi alla ricerca del livello medio e delle variazioni di livello nei porti di Trieste, di Pola, di Ragusa e nelle isole di Pelagosa e di S. Andrea in guisa da determinare con grande precisione i livelli medi nelle tre prime località e da correggere il così detto *zero* della altimetria austriaca; studia in base alle osservazioni prolungate per più di due anni l'azione del vento e della pressione atmosferica sul livello marino nonchè il sincronismo delle varie perturbazioni di questo nelle cinque stazioni nominate. Si occupa finalmente di quello che, con espressione barbara, noi chiamiamo *stabilimento del porto*, ossia il ritardo della marea rispetto all'ora della culminazione della Luna in Sizigia. Le osservazioni di questo *ritardo* per varie località danno modo al Nostro di iniziare, se non concludere, l'importante studio della legge colla quale si propaga la marea nel mare Adriatico, il quale sembra, dal punto di vista del fenomeno in discorso, potersi dividere in due regioni separate da una linea congiungente Monte Gargano con Ragusa. La parte al Sud di questa linea partecipa alla marea generale del Mediterraneo; la parte Nord ha un carattere a sè; il flusso di marea appare trasmettersi successivamente con moto circolatorio dalla costa Dalmata alla Italiana.

Gli studi mareografici in Italia sono valorosamente coltivati, per tacer d'altri, dal Grablowitz, dal Magrini, dal De Marchi; è da desiderare che le competenti autorità favoriscano l'accrescersi dei dati d'osservazione sulle nostre coste, in guisa che l'Adriatico diventi almeno dal punto di vista scientifico, un po' più di quello che ora non è, mare Italiano.

* * *

I lavori fin qui enumerati si aggirano su quegli argomenti che più occuparono l'attività scientifica dello Sterneek. Meno strettamente connessi

con quelli sono tre lavori giovanili di Lui, uno sull'*influenza della Luna sulla gravità terrestre* ⁽¹⁾, uno sulle *proprietà di alcuni strumenti astronomici* ⁽²⁾, il terzo sopra *la costante di rifrazione astronomica* ⁽³⁾. Tacendo dei due primi di minore importanza, dirò come, nell'ultimo, alcune serie di osservazioni di distanze zenitali in stazioni (ad altezza variabile da 350 a 2500 m. sul mare) della Stiria e dell'Alta Austria e della Boemia forniscano all'Autore varie determinazioni del coefficiente di refrazione, il cui valore sembra, contro la opinione corrente, in stretta dipendenza colla umidità atmosferica.

Della *influenza delle attrazioni locali sulle determinazioni di astronomia geodetica* si occupò lo Sterneck nel 1888 in una breve Nota ⁽⁴⁾, della quale merito principale è l'aver messo in evidenza il principio che, nei luoghi ove hanno a suppersi forti anomalie della verticale, anzichè concentrare un grande lavoro d'osservazione sopra una sola stazione astronomico-geodetica, conviene eseguire parecchie stazioni a poca distanza fra loro; da una opportuna combinazione delle varie misure risultano, se non eliminati, per lo meno di molto attenuati gli effetti delle perturbazioni locali.

* * *

Lo Sterneck entrato, come già si è detto, al servizio dell'I. G. M. di Vienna nel 1863 fu nel 1881 nominato ivi Direttore dell'Osservatorio Astronomico e poi nel 1894 capo della Sezione geodetica. Come astronomo, egli ebbe innanzi tutto a compiere, dal 1871 al 1874, nella penisola Balcanica quelle determinazioni di posizioni geografiche che furono fondamentali per la cartografia moderna di quella regione; altre osservazioni dello stesso genere eseguì più tardi nella valle del Limm (Novibazar) e in ben 59 stazioni di 2° ordine dell'Austria-Ungheria, e prese pure parte a 6 misure di differenze di longitudine. Merita speciale menzione lo studio che egli fece delle *variazioni della latitudine*, nell'Osservatorio dell'Istituto a Vienna, per mezzo di una serie di osservazioni durate 14 mesi (1892-93); una variazione regolare nelle medie mensili è abbastanza evidente; una piccola variazione diurna sembra pure accennata, ma il Nostro, con prudente riserbo, non ne assegna la legge, nè l'eventuale modo di spiegazione.

Come geodeta, lo Sterneck coadiuvò o diresse i lavori delle triangolazioni di 1° ordine nell'Austria-Ungheria e nell'Albania, e delle misure di base di Egra (1873), Radautz (1874) e Tarnopol (1899), e delle definitive compensazioni numeriche delle reti. Per più di 40 anni Egli partecipò ai lavori

⁽¹⁾ *Sitzungsberichte der Akad. d. Wissens in Wien*. Phys-math. Cl. Jahrg. 1876.

⁽²⁾ *Ibidem*, 1878.

⁽³⁾ *Ibidem*, 1870.

⁽⁴⁾ *Mittheilungen des K. K. M. Geograph. Instituts*. Vol. VIII, pag. 57, Wien, 1888.

della Associazione Geodetica Internazionale, alla quale presentò i periodici rapporti sull'attività geodetica del proprio paese.

* * *

Alle poche notizie biografiche che risultano dal fin qui detto, aggiungo che lo Sterneek nato nel 1839 in Praga dall'avv. Giacomo e dalla signora Maria Kalina von Jachtenstein, compì gli studi nel Politecnico di Praga, e condusse in moglie nel 1868 la Signora Giuseppina Chimani dalla quale ebbe due figli, uno di questi, Roberto, il cui nome, come quello di prezioso ausiliario, è spesso citato nei lavori del Nostro, è ora professore di matematiche alla R. I. Università di Graz (¹).

Fu lo Sterneek insignito di molte onorificenze austriache ed estere; ed oltrechè della nostra Accademia (alla quale apparteneva dal settembre 1908) Egli fu Socio o Corrispondente di quelle di Vienna, di Praga, di Cristiania, della Leopoldina, nonchè delle Società geografiche di Berlino, di Pietroburgo e di quella dei Naturalisti di Mosca. L'Università di Gottinga lo nominò suo dottore *honoris causa*.

Nella corrispondenza epistolare, ed io ebbi con Lui questa sola relazione, egli si rivelava oltremodo cortese e pieno di simpatia per gli studiosi anche modesti. Chi lo conobbe personalmente lo descrive come uomo schietto senza ostentazione, cortese senza mellifuità, che riuniva in una armonica fusione le doti del gentiluomo vero, del soldato colto, dello scienziato modesto, non timido, conscio del proprio valore senza iattanza.

In uno degli ultimi suoi lavori lo Sterneek, augurando che altri si occupi con amore delle maree adriatiche, termina colle parole: *Vivat sequens*; evviva a chi verrà dopo di noi. Parole che, da una parte possono far pensare ad un senso di stanchezza nell'uomo prossimo al termine della propria carriera, ma, più che tutto, rivelano la salda fede nella continuità dell'opera scientifica, la modestia colla quale il vero scienziato vede l'opera propria quale una piccola frazione della attività umana, nè ha la stolta illusione di modellare il mondo col proprio cervello e di aver segnato fondo col proprio lavoro ai problemi naturali.

Lo Sterneek, oltrechè la traccia profonda del Suo ingegno e della Sua grande operosità, ci lascia il ricordo prezioso di un elevato carattere e di una nobile vita.

Il PRESIDENTE comunica che l'Accademia venne rappresentata dal sen. E. D'OVIDIO e da altri Colleghi, alla traslazione della salma del compianto Socio sen. ANGELO MOSSE in un posto d'onore nell'Arcata degli Uomini Illustri, nel Cimitero di Torino.

(¹) Al sig. prof. V. Sterneek che si è compiaciuto procurarmi notizie biografiche e tecniche sul compianto suo padre, e al sig. capitano Andres dell'I. G. M. di Vienna, che mi ha pure fornito un elenco delle pubblicazioni dell'estinto, esprimo la più viva riconoscenza.

Lo stesso PRESIDENTE presenta un invito dell'Università di s. Andrea in Scozia, per le feste che avranno luogo nel venturo settembre per la ricorrenza del 5° centenario della fondazione dell'Università stessa.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario MILLOSEVICH presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle dei Corrispondenti professori ARCANGELI e SILVESTRI; richiama inoltre l'attenzione dei Colleghi sull'opuscolo *Celestial Ejectamenta* del dott. H. WILDE: su di una pubblicazione fatta nella ricorrenza del 2° anniversario della morte di OLE ROEMER, dono dell'Accademia di Copenaghen; e sul vol. 5°. parte prima, delle *Memorie del R. Osservatorio astronomico al Collegio Romano*.

Il Corrispondente RUFFINI fa omaggio di una sua pubblicazione sullo sviluppo della pars periotico-mastoidea del temporale e sul significato dell'apofisi mastoide, dandone notizia.

CORRISPONDENZA

Il Presidente BLASERNA annuncia d'aver inviato, ricorrendo il geneliaco di S. M. la REGINA, un telegramma all'Augusta Sovrana cogli auguri dell'Accademia.

A questo telegramma S. M. faceva rispondere nel seguente modo:

Senatore BLASERNA, Presidente Reale Accademia dei Lincei. — Roma.

I voti gentili di codesta insigne Accademia hanno trovato, come sempre, la migliore accoglienza presso l'Augusta Sovrana, che manda a Lei, che ne era gradito interprete, vivi e cordiali ringraziamenti.

Dama di Corte di servizio
CONTESSA DI TRINITÀ.

CONCORSI A PREMI

Il Segretario MILLOSEVICH comunica gli elenchi dei concorrenti ai seguenti premi scaduti col 31 dicembre 1910:

Elenco dei lavori presentati al concorso al Premio Reale
per la *Mineralogia e Geologia*.

(Scadenza 31 dicembre 1910. — Premio L. 10.000).

MANASSE ERNESTO. 1). Contribuzioni allo studio petrografico della Colonia Eritrea (st.). — 2). « Le rocce della Gorgona » (st.). — 3). « Rocce

della Colonia Eritrea raccolte a sud di Aràfali ». Parte 1^a (st.). — 4). « Solfo del marmo di Carrara » (st.). — 5). « Rocce della Colonia Eritrea raccolte a sud di Aràfali ». Parte 2^a (st.). — 6). « Di alcune leucotefriti di s. Maria del Pianto nei Campi Flegrei » (st.). — 7). « Cenni sul macigno di Calafuria e suoi minerali » (st.). — 8). « Sopra alcune rocce eruttive della Tripolitania » (st.). — 9). « Contribuzioni alla mineralogia della Toscana » (st.). — 10). « Tetraedrite del Frigido (varietà Frigidite) e minerali che l'accompagnano » (st.). — 11). « Sopra le zeoliti di alcune rocce basaltiche della Colonia Eritrea » (st.). — 12). « I minerali della cava di zolfo di Poggio Orlando presso Lornano in provincia di Siena » (st.). — 13). « Melanteria e fibroferrite delle Cetine (Siena) » (st.). — 14). « Rocce eritree e di Aden della collezione Issel » (st.). — 15). « Oxalite di Capo d'Areo (Isola d'Elba) » (st.). — 16). « Cloritoide (ottrelite) delle Alpi Apuane » (st.). — 17). « Mizzonite di Capo d'Areo (isola d'Elba) » (st.).

Elenco dei concorrenti al Premio *Carpi*
per il biennio 1909-1910.

(Scadenza 31 dicembre 1910. — Premio L. 900).

1. BRUNETTI GAETANO. « La spermatogenesi della *Tryxalis*. Divisioni maturative » (ms.).

2. NOÈ GIOVANNI. « La spermatogenesi del *Gigantorychus hirudinaceus* » (ms.).

Elenco dei lavori inviati per il premio di Fondazione *Santoro*.

CANOVETTI C. « Memorie varie sulla resistenza dell'aria, sull'areostazione e sull'aviazione ».

E. M.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

presentate nella seduta dell'8 gennaio 1911.

- ANTONIAZZI A. — Posizioni del nucleo e direzione della coda della cometa di Halley, nell'attuale sua apparizione, osservate alla Specola di Padova. (Estr. dagli « Atti del R. Istituto Veneto di Sc. lett. ed arti », tomo 69°). Venezia, 1910. 8°.
- ARCANGELI G. — Sopra varie piante di Pino premice coltivate nel R. Orto botanico di Pisa. (Estr. dai « Processi verbali della Soc. Toscana di Scienze Natur. », vol. XIX). Pisa, 1910. 8°.
- ARCANGELI G. — Gli effetti dell'inverno 1900-1901, sulle piante dell'Orto botanico di Pisa. (Estr. dal « Bullettino della Società botanica italiana », 1901). Siena, 1901. 8°.
- ARCANGELI G. — Sulla cultura d'un esemplare di *Victoria Cruziana d'Orb.* (Estr. dai « Processi verbali della Soc. Toscana di Scienze Natur. », vol. XVIII). Pisa, 1909. 8°.
- ARCANGELI G. — Sulla scoperta delle macchie solari e delle facole. (Estr. dagli « Annali delle Università Toscane », vol. XXIX). Pisa, 1909. 4°.
- ARCANGELI G. — Sul mal bianco della querce. (Estr. dai « Processi verbali della Società Toscana di Scienze Naturali », 1909). Pisa, 1909. 8°.
- ARCTOWSKI H. — Studies on climate and crops 2. The Yield of Wheat in the United States and in Russia during the Years 1891 to 1900. (Repr. from the « Bulletin of the American Geograph. Society », Vol. XLII). New York, 1910. 8°.
- Atlas photographique des formes du relief terrestre. Choix de documents morphologiques caractéristiques accompagnés de notices scientifiques. Lyon, 1910. 8°.
- AURIC M. — Démonstration du théorème de Fermat. Constantinople, 1910. fol. v.
- BARBETTE E. — Les sommes de p.^{èmes} puissances distinctes égales à une p.^{ième} puissance. Liège, 1910. 4°.
- BENTABOL Y URETA HOR. — Hipótesis y teorías relativas a los cometas y colas cometarias. (Estr. de la Conferencia pública en la R. Sociedad geogr. de Madrid). Madrid, 1910. 16°.
- BORGHINI N. — Conferenza sul parafulmine Frankliniano e scaricatore continuo dell'elettricità atmosferica. Arezzo, 1910. 16°.
- CANNIZZARO St. — La Scienza e la Scuola (Discorso). (Estr. dalla « Rassegna Contemporanea », an. III). Roma, 1910. 8°.
- CHAIX E. — Progetto pri internacia Atlaso de « Erozio ». (Repr. de « Internacia Scienca Revuo », 1907). Genève. 1907. 8°.
- CHAIX E. — Contribution a l'étude géophysique de la région de Genève: la Capture de Theiry. (Extr. des « Archives des Sciences phys. et nat. », tome XXX). Genève, 1910. 8°.
- CHAIX-DU BOIS E. — Contribution a l'étude des lapiés en Carniole et au Steinernes Meer. (Extr. du « Globe », tome XLVI. Mémoires). Genève, 1907. 8°.
- CHAIX-DU BOIS E. — Contribution a l'étude des lapiés. Le Silbern (Canton de Schwytz). (Extr. du « Globe », tome XLIV). Genève, 1905. 8°.
- COLOMBA L. — Sopra alcuni minerali dell'alta valle di Aosta. (Estr. dagli « Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino », vol. XLV). Torino, 1910. 8°.
- CREPAS E. — Risoluzione di un sistema di due equazioni lineari e discussione

- delle formole di risoluzione. Roma, 1910. 8°.
- D'ACHIARDI G. — Luigi Celleri; ricordi e aneddoti. (Estr. dal « Bollettino della Soc. Geol. Ital. », vol. XXIX). Roma, 1910. 8.
- D'ACHIARDI G. — Pickeringite (pieroallumogene) dell'isola dell'Elba. (Estr. dagli « Atti della Soc. Tosc. di Scienze natur. ». Proc. verbali, vol. XIX). Pisa, 1910. fol.
- FANTOLI G. — Alcune note d'idrografia sulla estensione dei ghiacciai nel dominio dei nostri fiumi alpini, sul tributo e sul regime delle acque glaciali, con tavola. (Estr. dal giorn. « Il Politecnico », 1902). Milano, 1902. 8°.
- FANTOLI G. — Alcuni ricordi riguardanti l'opera della Società d'incoraggiamento d'Arti e Mestieri. (Estr. dagli « Atti della Società d'incoragg. d'Arti e Mestieri in Milano », 1908). Milano, 1908. 8°.
- FANTOLI G. — Questioni termiche relative alle tubazioni metalliche e di cemento dell'acquedotto pugliese. Genova, 1910. 4°.
- FANTOLI G. — Relazione di giudizio intorno ai calcoli delle condotte forzate metalliche e di cemento per la rete dell'acquedotto Pugliese. Genova, 1910. 4°.
- FANTOLI G. — Relazione sui lavori della sotto-Commissione per la progettata via navigabile da Milano per Lodi al Po, con allegata relazione dell'ing. Giulio Villa sulle perdite d'acqua del Naviglio Grande. (Estr. dal period. « Il Politecnico », 1909). Milano, 1909. 8°.
- FANTOLI G. — Studio della proposta Pestalozza relativa all'abbassamento delle piene del Verbano. (Estr. dagli « Atti del Collegio degli Ingegneri ed Archit. in Milano », XXIX). Milano, 1896. 8°.
- FORTI A. — Contribuzioni diatomologiche. Venezia, 1910. 8°.
- GOUPILLIÈRE (DE LA) H. — Étude géométrique et dynamique des roulettes planes ou sphériques. Paris, 1910. 4°.
- GOUPILLIÈRE (DE LA) H. — Sommatien des suites terminées. (Extr. des « Mémoires de la Société Roy. des Sciences de Liège », tome IX). Bruxelles, 1909. 8°.
- GOUPILLIÈRE (DE LA) H. — Théorie algébrique d'un jeu de Société. (Extr. des « Nouvelles Annales de Mathématiques », tome X). Paris, 1910. 8°.
- HARTMEYER R. — Die Ascidien der Danmark Expedition. (Danmark-Ekspeditionen til Gronlands Nordostkyst 1906-1908. Bind V). Copenhagen, 1910. 8°.
- JOHANSEN F. — Observations on Seals (Pinnipedia) and Whales (Cetaceae) made on the « Danmark Expedition » 1906-1908. Copenhagen, 1910. 8°.
- LACROIX A. — Les roches alcalines de Tahiti. (Extr. du « Bulletin de la Société Géolog. de France », tome X). Macon, 1910. 8°.
- LORIA G. — Giovanni Schiaparelli quale storico dell'antica astronomia. (Sonderabdr. aus « Bibliotheca Mathematica », Band X). Leipzig, 1910. 8°.
- MANNICHE L. V. — The terrestrial Mammals and Birds of North-East Greenland; biological observations. Copenhagen, 1910. 8°.
- MANZINI G. — Uccelletti ed insetti. (Estr. dall' « Amico del Contadino », 1910). Udine, 1910. fol.
- MARTELLI G. — Notizie sui costumi del *Cerapterocerus corniger* (Walk). (Estr. dal « Bollettino del Laborat. di Zoologia generale e agraria in Portici », vol. IV). Portici, 1910. 4°.
- MARTELLI G. — Notizie sull'*Aphis Brassicae* L., e su alcuni suoi parassiti ed iperparassiti. (Estr. dal « Bollettino del Labor. di Zoolog. gener. e agr. in Portici », vol. V). Portici, 1910. 8°.
- MARTELLI G. — Per la conoscenza delle convittime del *Dybrachys boucheanus* (Ratz.). (Estr. dal « Bollettino del Labor. di Zool. gener. e agr. in Portici », vol. IV). Portici, 1910. 4°.
- MILLOSEVICH E. — Memorie del R. Osservatorio Astronomico al Collegio Romano, pubblicate per cura di M. E., vol. V, parte I. Roma, 1910. 4°.
- NOLAN E. J. — A Short History of the

- Academy of Natural Sciences of Philadelphia. Philadelphia, 1909. 8°.
- OECHSNER DE CONINCK W. — Action de corps solubles sur des corps insolubles. (Extr. des « Bulletins de l'Academie Roy. de Belgique », 1909). Bruxelles, 1909. 8°.
- OECHSNER DE CONINCK W. — Sur les réactions de quelques sels. (Extr. des « Bulletins de l'Academie Roy. de Belgique », 1909). Bruxelles, 1909. fol.
- PAULOW A. — Algebraisches Rescnenie uravnenij. Moskva, 1910. fol.
- RÖMER O. — Ole Romers adversaria med understøttelse af carlsbergfondet udgivne af det kgl. Danske Videnskaberne Selskab ved THYRA EIBE og KIRSTINE MEYER. Cobenhavn, 1910. 4°.
- SILVESTRI F. — Beschreibung der von K. Escherich auf Ceylon gesammelten termitophilen Thysanuren, Myriapoden, sowie einer unbekannten mimetischen, termitophilen Coleopterenlarve. (Sonderabd. aus « Termitenleben auf Ceylon von K. Escherich »). Jena, 1911. 8°.
- SILVESTRI F. — Della *Trigona cupira* (Smith) e di due ospiti del suo nido nel Messico. (Estr. dal « Bollettino del Labor. di Zoologia gen. e agr. in Portici », vol. V). Portici, 1910. 8°.
- SILVESTRI F. — Due nuovi ospiti del *Termes malayanus* (Hav.) di Giava. (Estr. dal « Bollettino del Labor. di Zoolog. gen. e agr. in Portici », vol. V). Portici, 1910. 8°.
- SILVESTRI F. — Materiali per lo studio dei Tisanuvi, XII-XV. (Estr. dal « Bollettino del Labor. di Zoologia gener. e agr. in Portici », vol. V). Portici, 1910. 8°.
- SILVESTRI F. — Un nuovo genere di *Acaro mirmecofilo* dell'Australia. (Estr. dal « Bollettino del Labor. di Zoologia generale e agrar. in Portici », vol. V). Portici, 1910. fol.
- STIATESI R. — Il preavvisatore sismico Stiatesi. Torino, 1910. 8°.
- WEBER K. — Die Logarithmus Numerus-Rechenscheibe. Weiz, 1910. fol.
- WILDE H. — Celestial ejectamenta. The first Halley lecture delibered before the University. Oxford, 1910. 8°.
-